

Entwicklung eines Reformierungssystems zur Bereitstellung von Synthesegas für den maritimen Betrieb einer MCFC-Brennstoffzelle

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

Der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.,

vorgelegt

von Dipl.-Ing. (FH) Bastian Schulz

geboren am 02.03.1981 in Saarbrücken

Tag der Verleihung: 28.10.2013

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen der Technischen Universität Bergakademie Freiberg im Rahmen der Bearbeitung des Integrated Projects MC WAP - Molten Carbonate Fuel Cells for Waterborne Applications. Dieses Projekt wurde von der Europäischen Union im sechsten Rahmenprogramm gefördert, wofür ich mich hiermit bedanken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Dimosthenis Trimis für die Förderung und Betreuung dieser Arbeit sowie die Möglichkeit an seinem Lehrstuhl tätig zu sein.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr.-Ing. habil. Jens-Uwe Repke für die freundliche Übernahme der Zweitbegutachtung dieser Arbeit bedanken.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich meinem ehemaligen Institutskollegen Andreas Herrmann aussprechen, der durch die Koordination der FPM-Realisierung sowie durch die geeignete Auswahl diverser Peripherie-Komponenten, wesentlich am erfolgreichen Betrieb des FPMs beteiligt war. Ganz besonders danke ich ebenfalls meinem ehemaligen Kollegen Thomas Schneider, dem ich die Projektierung der Steuerung und Regelung sowie die Auswahl der Sensorik des FPMs zu verdanken habe. Darüber hinaus möchte ich mich bei beiden sowohl für die stets ideenreiche und produktive Zusammenarbeit innerhalb des Projektes, als auch die für die Durchführung der anspruchsvollen Versuchsfahrten des FPMs bedanken.

Ferner möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen und Mitarbeiter am Lehrstuhl für Gas- und Wärmetechnische Anlagen für die angenehme und kollegiale Zusammenarbeit bedanken. Hierbei danke ich insbesondere Prof. Dr.-Ing. Subhashis Ray, Dr.-Ing. Ahmad Al-Zoubi und Eric Werzner für die vielen hilfreichen Diskussionen zu den durchgeführten Prozess- und Strömungssimulationen. Ebenfalls danke ich den Mitarbeitern, die zur erfolgreichen Durchführung der Versuchsfahrten beigetragen haben sowie allen Studenten, die Anteil an dieser Arbeit hatten.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Freundin Sabine Weick bedanken, die viele Wochenenden auf mich verzichten musste und die stets großes Verständnis für meine Arbeit aufgebracht hat. Außerdem danke ich meinen Eltern, die mich immer wieder durch ihren Zuspruch und Ihre Unterstützung zur Durchführung dieser Arbeit motiviert haben.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines dieselbetriebenen autothermen Reformierungssystems (ATR-Einheit) zur Bereitstellung von wasserstoff- und kohlenmonoxidreichem Synthesegas für den maritimen Betrieb einer MCFC-Brennstoffzelle. Aufgrund der niedrigen Schadstoffemissionen sowie des hohen Wirkungsgrades hat dieses System das Potential eine mögliche Alternative zu den bisherigen Schiffsdieselmotoren aufzuzeigen, welche die zukünftigen Emissionsgrenzwerte einhält und zudem noch zu Kosteneinsparungen durch einen geringeren Brennstoffverbrauch beiträgt.

Die Hauptkomponenten des Reformierungssystems umfassen im Wesentlichen einen autothermen Reformierungsreaktor sowie einen nachgeschalteten Entschwefelungsreaktor. Für den optimalen Betrieb der beiden Reaktoren wurde ein Verschaltungskonzept entwickelt und umgesetzt, welches durch zusätzliche Peripheriekomponenten wie Strömungsverteiler, Mischer und Wärmeübertrager ergänzt wurde. Diese haben die Aufgabe einen stabilen Reformierungs- und Entschwefelungsprozess zwischen 50 % bis 100 % Betriebslast zu gewährleisten, wofür diverse experimentelle und numerische Methoden zur Optimierung herangezogen wurden. Darüber hinaus wurde die Konzeptionierung der Gesamtverschaltung im Hinblick auf eine gute Regelbarkeit untersucht. Hierfür wurden mehrere Bypassschaltungen vorgesehen, welche bei Teillastbetrieb konstante Betriebstemperaturen am Eintritt des Entschwefelungsreaktors und der Brennstoffzellen ermöglichen.

Für die Bestimmung der optimalen Betriebskenngrößen wurden umfangreiche Prozesssimulationen durchgeführt mit Hilfe deren die Auslegung der einzelnen Baugruppen erfolgte. Darüber hinaus wurden insbesondere die optimalen O/C- und S/C-Verhältnisse bestimmt, welche sowohl einen hohen Wirkungsgrad als auch die Einhaltung der Systemrandbedingungen gewährleisten.

Mit Hilfe der ermittelten Betriebskenngrößen wurde ein Gesamtkonzept entwickelt, womit neben der konstruktiven Umsetzung insbesondere die Werkstoffauswahl für das druckbeaufschlagte System definiert werden konnte. Im Hinblick auf die Erzielung eines möglichst hohen Reformierwirkungsgrades unter stabilen Betriebsbedingungen wurde das Reformierungssystem als Kernkomponente eines Fuel Processing Moduls realisiert und charakterisiert. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Systems ein stabiler Betrieb über mehrere Tage ohne Katalysatordeaktivierung realisieren lässt. Ebenfalls konnte ein modulierender Betrieb zwischen 50 %- bis 100 %-Betriebslast dargestellt werden, wobei alle Temperaturrestriktionen eingehalten wurden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mittels des entwickelten Reformierungssystems eine mögliche Alternative zu den bisherigen Schiffsdieselmotoren aufgezeigt wurde, welche in Kombination mit MCFC-Brennstoffzellen die zukünftig geforderten Schadstoffrestriktionen erfüllt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Ziel der Arbeit	1
1.1	Motivation	1
1.2	Stand der Technik beim Einsatz von Brennstoffzellen im maritimen Sektor	4
1.3	Zielsetzung	9
1.4	Struktur der Arbeit	9
2	Stand der Technik.....	12
2.1	Reformierung von Diesel	12
2.2	Entschwefelungsverfahren von Synthesegas in Brennstoffzellensystemen	15
2.3	Wärmeübertrager in druckbeaufschlagten Brennstoffzellensystemen	16
2.4	Steuerung und Regelung von Fuel Processoren sowie Teillastverhalten	20
3	Konzept und Aufbau des MC-WAP MCFC-APUs.....	23
3.1	Gesamtsystem.....	23
3.2	Aufbau des Fuel Processing Modules	24
3.3	Aufbau des Fuel Cell Modules und Air Process Systems.....	26
4	Ermittlung der optimalen Prozessparameter des Fuel Processing Modules	30
4.1	Optimierungsziele und Begrenzungen.....	30
4.2	Prozessmodellierung	33
4.3	Ergebnisse und Diskussion	34
4.4	Systemverhalten des FPMs bei realem Nenn- und Teillastbetrieb ...	37
5	Untersuchung des Regelverhaltens der ATR-Einheit bei Teillast ...	39
5.1	Modifikation des stationären Prozessmodells für die dynamische Simulation.....	39
5.2	Integration der Bypassregler	44
5.3	Ergebnisse und Diskussion der dynamischen Prozesssimulation	45
5.4	Bewertung der Ergebnisse der dynamischen Simulation und Fehlerbetrachtung	48
6	Entwicklung der Autothermen-Reformer-Einheit inklusive Entschwefelung und Synthesegaskonditionierung.....	50
6.1	Allgemeine und konstruktive Randbedingungen	50
6.2	Umsetzung des Reaktorkonzeptes und Definition der Teilkomponentenabmessungen.....	51
6.3	Auslegung des Gas-Gas-Wärmeübertragers und Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers.....	56
6.4	Konstruktive Entwicklung des Stoffstromverteilers mittels numerischer Simulation.....	58
6.4.1	Beschreibung des Mischer- und Verteilerkonzeptes	58
6.4.2	Verteilermodellierung und Randbedingungen	60

6.4.3	Ergebnisse der Verteilersimulation	63
6.5	Konstruktive Entwicklung des Bypass-Mischers	64
6.6	Konstruktive Umsetzung der Autothermen-Reformer-Einheit	68
7	Realisierung des Fuel Processing Modules	76
7.1	Konstruktiver Aufbau des Fuel Processing Modules	76
7.1.1	Heat Cell	77
7.1.2	Dampf-Diesel-Mischer X-103	78
7.1.3	Beschreibung der An- und Abfahrvorgänge des FPMs	80
7.2	Sicherheitskonzept des Fuel Processing Modules	85
8	Experimentelle Charakterisierung des FPMs inklusive	
	ATR-Einheit	88
8.1	Optimale Betriebsweise der autothermen Reformierung	88
8.2	Optimale Betriebsweise der Synthesegaskonditionierung und Entschwefelung	96
8.3	Aufheiz- und Abkühlverhalten der ATR-Einheit	100
8.4	Wirkungsgrad des Fuel Processing Modules	102
9	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Abbildungsverzeichnis	112
	Tabellenverzeichnis	113
	Literaturverzeichnis	114

Verwendete Formeln und Abkürzungen

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Wärmeübertragungsfläche
A_i	$\frac{\text{kmol}}{\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{Pa}^2}$	präexponentieller Faktor
A_Q	m^2	Rohrquerschnittsfläche
$\overline{c_p}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	Mittlere spezifische Wärmekapazität
C	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$	Molare Konzentration
d_a	m	Rohraußendurchmesser
d_i	m	Rohrinnendurchmesser
D_h	m	Hydraulischer Durchmesser
E_i	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Aktivierungsenergie
E_v	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3}$	Spezifische Innere Energie des Synthesegases pro Volumen
f	-	Widerstandsbeiwert
F	-	Korrekturfaktor für logarithmische Temperaturdifferenz
H	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Spezifische molare Enthalpie
H_u	$\frac{\text{J}}{\text{kg}}, \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	Unterer Heizwert
ΔH_{298}^0	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	Standardbildungsenthalpie
\dot{H}	W	Enthalpiestrom
k	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$	Wärmedurchgangskoeffizient
$k_{R,i}$	$\frac{\text{kmol}}{\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{Pa}}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	-	Gleichgewichtskonstante
K_{Kat}	m^2	Permeabilität
K_R	-	Proportionalverstärkung
\dot{m}	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$	Massenstrom
\dot{n}	$\frac{\text{mol}}{\text{s}}$	Molare Flussrate
Δp	bar	Druckverlust
P_{el}	W	Elektrische Leistung
p_i	bar	Partialdruck
PS	bar	Max. zulässiger Druck

Zeichen	Einheit	Bedeutung
\dot{Q}	W	Wärmestrom
\dot{Q}_{flux}	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$	Wärmestromdichte vom Fluid zur Rohrwand
$R_{m, 10^4 / \vartheta}$	MPa	10^4 -Zeitstandsfestigkeit
R_m	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	Allgemeine Gaskonstante
r_i	$\frac{\text{kmol}}{\text{h} \cdot \text{m}^3}$	Reaktionsgeschwindigkeit
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
T_1'	K	Eintrittstemperatur heißes Fluid
T_2'	K	Eintrittstemperatur kaltes Fluid
T_1''	K	Austrittstemperatur heißes Fluid
T_2''	K	Austrittstemperatur kaltes Fluid
\bar{T}	°C	Mittlere Temperatur
T_N	s	Nachstellzeit
T_0	K	Bezugstemperatur
ΔT_m	K	Logarithmische mittlere Temperaturdifferenz
u	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Strömungsgeschwindigkeit
u_τ	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Wandschubspannungsgeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
x_w	K	Regelabweichung
Δx	m	Weglänge
y	K	Stellgröße
y^+	-	dimensionsloser Wandabstand
y_w	m	Wandabstand
z	m	Länge des Rohres

Griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α_i	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$	Wärmeübergangskoeffizient, innen
α_a	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}}$	Wärmeübergangskoeffizient, außen
γ	-	Intermittenzfaktor
η	-	Wirkungsgrad
λ	$\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$	Wärmeleitfähigkeit

Zeichen	Einheit	Bedeutung
μ	$\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$	Dynamische Viskosität
ν	$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$	Kinematische Viskosität
ρ	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	Dichte
σ	K, $\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Standardabweichung
τ_w	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$	Wandschubspannung

Indizes

Zeichen	Bedeutung
ATR	Autotherme Reformierung
aus	Austritt
Br	Brennstoff
BoP	Balance of Plant
ein	Eintritt
Ent	Enthalpie
erf	erforderlich
FPM	Fuel Processing Module
HC-Brenner	Heat Cell Brenner
i	Komponente
LW	Latente Wärme
ref	Reformer
SG	Dampferzeuger (Steam Generator)
St	Stahl
SYN	Synthesegas
SW	Sensible Wärme
vorh	vorhanden

Dimensionslose Kennzahlen

Nu_m	Mittlere Nusselt-Zahl
$Nu_{m,L,2300}$	Laminare Nusselt-Zahl in Rohren im Übergangsbereich von laminar nach turbulent
$Nu_{m,T,10}^4$	Turbulente Nusselt-Zahl in Rohren im Übergangsbereich von laminar nach turbulent
Re	Reynolds-Zahl

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

1.1 Motivation

Im Verkehrssektor gehören Frachtschiffe zu den wichtigsten Transportmitteln der Welt. Über 90 % des Welthandels findet auf dem Seeweg statt. Insofern nimmt die Schifffahrt nicht nur in der globalen Warenlogistik eine Schlüsselrolle ein, sondern auch beim Verbrauch von Energiereserven und bei der Emission von klimaschädlichen Treibhausgasen, welche wesentlich zur Belastung der Umwelt beitragen. Mit einem Ausstoß von über 1 Mrd. Tonnen Kohlendioxid (CO₂) pro Jahr ist der Schiffsverkehr für über 3 % der globalen CO₂-Emissionen (ca. 31 Mrd. Tonnen in 2007) verantwortlich [1]. Die Schifffahrt emittiert damit mehr CO₂ als ganz Deutschland, was aus Abbildung 1 ersichtlich wird. Ferner liegen die globalen SO₂-Emissionen von Schiffen im



Abbildung 1: Vergleich von CO₂-Emissionen unterschiedlicher Länder mit CO₂-Emissionen der globalen Schiffsflotte in Mrd. Tonnen pro Jahr [2]

Verkehrssektor (ohne Bahn) mit einem Anteil von über 80 %, bzw. die globalen Ruß- und Feinstaub-Emission von Schiffen im Verkehrssektor (ohne Bahn) mit einem Anteil von über 70 %, deutlich vor den Emissionen aus dem Straßen- und Luftfahrtsektor [3].

Klimapolitisch wurde der maritime Verkehr, ebenso wie die Luftfahrt, bislang noch nicht im Kyoto-Protokoll mit eingebunden. Dennoch gibt es erste Aktivitäten, die Reduktion von Schadstoffemission auch für die Schifffahrt zu initiieren. So beschloss die Internationale Seeschiffahrts-Organisation (IMO) im Februar 2008 die stufenweise Senkung der Grenzwerte für Schwefel im Treibstoff sowie schärfere Grenzwerte für den Ausstoß von Stickoxiden. Demnach dürfen ab 2020 global nur noch Brennstoffe mit einem Schwefelgehalt von bis zu 0,5 % eingesetzt werden. Für so genannte Emission Control

Areas (ECA) wird diese Begrenzung sogar auf 0,1 % herabgesetzt. Alternativ zur Reduzierung des Schwefelgehaltes im Brennstoff können auch Scrubber-Technologien zum Einsatz kommen, wobei der Abgasstrom des Schiffes durchs Meerwasser geleitet wird. Dabei reagiert das SO_2 mit CaCO_3 zu ungefährlichen CaSO_4 , CO_2 und H_2O . Diese Technologie führt allerdings aufgrund des höheren Druckverlustes in den Abgasleitungen zu einem Anstieg des Treibstoffverbrauchs und hat somit langfristig einen negativen Einfluss auf die internationale Klimapolitik. Ferner wurden ab 2011 neben der Schwefellimitierung auch die NO_x -Emissionen in mehreren Stufen (Tier I bis III) sukzessiv gesenkt. Hierbei dürfen Schiffe je nach maximaler Motordrehzahl seit 2011 maximal 7,7-14,4 g NO_x/kWh bzw. ab 2016 1,96-3,4 g NO_x/kWh in ECAs emittieren [4].

Aufgrund des internationalen politischen Druckes zur Reduzierung des CO_2 -Ausstoßes im maritimen Sektor, bereitet die IMO, zusätzlich zu den bereits verabschiedeten Vorschriften, ein CO_2 -Indexing-Schema (Energy Efficiency Design Index, EEDI) vor, welches Abgaben für Schiffsemissionen vorsieht, die im Wesentlichen vom Treibstoffverbrauch des Schiffes abhängen. Im Jahresbericht 2008 des Germanischen Lloyd wird darüber hinaus ein Preisanstieg von 600 US\$/t Schweröl (2012) bis auf fast 2000 US\$/t Schweröl (2037) prognostiziert [5]. Durch diese Umsetzung kämen auf die Reedereien, aufgrund des allmählich ausgeschöpften Wirkungsgradpotentials von Schiffsdieselmotoren, erhöhte Kosten, im Vergleich zu alternativen, effizienteren Antriebstechnologien, zu.

Hinsichtlich der zukünftig verschärften Emissionsanforderungen sowie des sukzessiven Brennstoffpreisanstiegs besteht im maritimen Sektor erheblicher Handlungsbedarf, ein Antriebssystem bereitzustellen, welches die maximalen Schadstoffgrenzwerte wirtschaftlich einhält.

Bislang wurden auf Schiffen hauptsächlich Schiffsdieselmotoren als Antriebssysteme verwendet. Diese haben abhängig von der Drehzahl einen Gesamtwirkungsgrad zwischen 39-54 % [6] und unterliegen wie alle Wärmekraftmaschinen dem Carnot-Wirkungsgrad.

Eine Alternative zu Wärmekraftmaschinen stellen Brennstoffzellen dar, welche nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad limitiert werden und somit das Potential besitzen, deutlich höhere Wirkungsgrade aufzuzeigen. Insbesondere Brennstoffzellen-Hybrid-Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass sich damit elektrische Wirkungsgrade von bis zu 70 % realisieren lassen [7]. Solche Systeme basieren auf Hochtemperaturbrennstoffzellen zu denen die Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) und die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (MCFC) gehören. Durch eine Druckbeaufschlagung können deren heiße Abgase in einer nachgeschalteten Turbine entspannt werden, was eine zusätzliche Möglichkeit der Stromerzeugung bietet. Neben dem hohen Wirkungsgrad emittieren sowohl Brennstoffzellen als auch Brennstoffzellen-Hybrid-Systeme wesentlich weniger NO_x als Dieselmotoren [8]. Mehrere Studien gehen hierbei sogar davon aus, dass weniger als 0,2 g NO_x/kWh emittiert wird [9,10]. Ebenso wie die geringen NO_x -Emissionen ist bei Brennstoffzellen von sehr geringen Schwefelemissionen auszugehen, da aufgrund ihrer geringen Schwefeltoleranz prozessbedingt eine Entschwefelung vorgesehen werden muss.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil des Brennstoffzelleneinsatzes besteht in der einfachen Substitution des Schiffsdieselmotors. Dieser Antrieb ist heute bei Fahrgastschiffen vorwiegend als dieselektrischer Antrieb ausgeführt, der

sich aus einem Dieselmotor, einem Generator und einem Drehstrom-Asynchronmotor zusammensetzt. Die vom Dieselmotor erzeugte mechanische Energie wird mittels des Generators in elektrische Energie umgewandelt, wobei der Drehstrom-Asynchronmotor die elektrische Energie nutzt, um damit den Propeller anzutreiben. Bei dieser Antriebstechnologie könnten der Dieselmotor sowie der Generator leicht durch das Brennstoffzellensystem ersetzt werden und die elektrische Energie der Brennstoffzelle für den Betrieb des Drehstrom-Asynchronmotors genutzt werden. Bei zusätzlicher Installation eines Wechselrichters würde dieser den von der Brennstoffzelle erzeugten Gleichstrom in den vom Motor benötigten Drehstrom umwandeln.

Hinsichtlich der zuvor beschriebenen Vorteile stellen Brennstoffzellen-Hybrid-Systeme sowohl eine klimaschonendere als auch eine ökonomische Alternative zu den bislang eingesetzten Dieselmotoren dar. Durch eine stufenweise Einführung dieser Technologie auf Schiffen könnten solche Systeme zunächst als APU im Hafenbereich und in ECAs getestet und optimiert werden, um uneffizientere und unökonomischere Schiffsdieselmotoren langfristig vollständig zu ersetzen.

1.2 Stand der Technik beim Einsatz von Brennstoffzellen im maritimen Sektor

Brennstoffzellen werden seit fast 50 Jahren im maritimen Sektor als Antriebsysteme oder zur Bordstromversorgung (OPG) eingesetzt. Bislang kamen hauptsächlich Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMFC), Schmelzkarbonatbrennstoffzellen und Festoxidbrennstoffzellen zum Einsatz, die hierbei in U-Booten, Unbemannten Unterwasserfahrzeugen (UUV), Sportbooten, Yachten, Wassertaxis bzw. Fähren und Transportschiffe implementiert wurden. Diese Systeme wurden mit unterschiedlichen Brennstoffen betrieben, wie beispielsweise Wasserstoff, Erdgas, Flüssiggas (LPG), Methanol oder Diesel. Folgende Tabelle gibt einen allgemeinen Überblick über eingesetzte Brennstoffzellentypen und dessen bisherige Verwendung im maritimen Sektor.

Einsatzgebiet	PEMFC	MCFC	SOFC
Segelboote	OPG		
Motorboote	Antrieb		
Fähren	Antrieb		
Yachten	Antrieb/OPG [12,19]	OPG	OPG
Kreuzfahrtschiffe		OPG	OPG
Frachtschiffe		OPG	OPG
Kriegsschiffe		Antrieb/OPG	Antrieb/OPG
U-Boote	Antrieb		
Unbemannte Unterwasserfahrzeuge	Antrieb		Antrieb

Tabelle 1: Einsatzgebiete und Verwendung von Brennstoffzellen im maritimen Sektor [11]

Nachfolgend werden die unterschiedlichen maritimen Einsatzgebiete der Brennstoffzellen detailliert beschrieben.

Die ersten Brennstoffzellenanwendungen fanden in Einmann-U-Booten statt, zu denen die „Star I“ (1964) und die „Deep Quest“ (1967) zählen. Diese U-Boote wurden jeweils mit Alkalischen Brennstoffzellen (AFC) betrieben. Rund 40 Jahre später folgte 2005 ein von der Howaldtswerke-Deutsche Werft (HDW) entwickeltes U-Boot, welches mittels Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen angetrieben wurden. Dieses U-Boot wurde zu Beginn hauptsächlich in Deutschland eingesetzt, wobei es inzwischen weltweit im Einsatz ist und bereits von verschiedenen Ländern beauftragt wurde [12,13,14]. Neben diesen Entwicklungen gibt es große Bestrebungen des US Office of Naval Research (ONR) die Optimierung des Systemdesigns sowie die Effizienz von Brennstoffzellen in U-Booten voranzutreiben und den Einsatz von Kerosin (JP-5 und JP-8) als Brennstoff näher zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurden eine onshore betriebene MCFC getestet [15]. Diese Untersuchungen fanden innerhalb eines Entwicklungsprogramms für Spitzentechnologie statt, indem neben dem Nachweis des Prozesses auch der offshore Einsatz durch Vibrationstest, Schockbeständigkeit und Einsatz bei salzhaltiger Luft getestet wurde. Neben MCFC-Brennstoffzellen wurde innerhalb dieses Programms auch der Einsatz eines PEMFC-Systems getestet. Die Ergebnis-

se zeigten, dass die PEMFC ebenfalls wie die MCFC für einen Schiffseinsatz geeignet wäre, allerdings einen wesentlich niedrigeren Systemwirkungsgrad aufweist [16].

Neben bemannten U-Booten dienen Brennstoffzellen auch in unbemannten Unterwasserfahrzeugen als Antriebssystem. In diesem Zusammenhang untersuchte die ONR den Einsatz von Festoxidbrennstoffzellen [12]. Diese konnten, trotz des geringen zur Verfügung stehenden Platzes, erfolgreich implementiert und getestet werden. Ebenso gab es weitere UUV-Entwicklungen, welche PEMFC-basierend angetrieben wurden [12,17,18]. Im Rahmen dieser Entwicklungen stellt die DeepC das UUV mit der höchsten Leistung von 160 kW dar [12].

Im Bereich Sportboote wurden in den letzten 10 Jahren viele Brennstoffzellen als Antriebssysteme entwickelt. Eine neue Innovation ist das Motorboot Riviera 600, welches im Rahmen des Projektes „Zukunftsprojekt Wasserstoff“ in Österreich entwickelt wurde. Der Antrieb dieses Bootes erfolgt hierbei mittels PEMFCs. Im Gegensatz dazu wurde von IRD Fuel Cell Technology ein Beiboot entwickelt, welches mittels Direktmethanolbrennstoffzelle betrieben wird sowie zwei finnische Motorboote, deren Antriebe auf einer Alkalischen Brennstoffzelle basieren [12].

Yachten gehören zu einem weiteren maritimen Einsatzfeld für Brennstoffzellen. Der größte Teil der Yachten wurde in diesem Zusammenhang mit PEMFC und DMFC ausgestattet, welche zur Bordstromversorgung und/oder als Antrieb dienen [12,19,20],21,22].

Innerhalb der letzten Dekade wurden im Bereich Wassertaxis und Fähren mehrere PEMFC-basierende und ein AFC-basierendes Schiff eingesetzt. Dazu gehört beispielsweise das niederländische Wassertaxi Nemo H₂, welches als Antrieb PEMFC und Bleiakkumulatoren verwendet [23]. Ebenso beteiligte sich der kanadische Brennstoffzellenhersteller Hydrogenics vor einigen Jahren an der Entwicklung eines PEMFC-basierenden Wassertaxis in Venedig, Italien. Hydrogenics arbeitet hierbei zusammen mit International Center for Hydrogen Energy Technologies (ICHET) aus Istanbul an einem Sightseeingboot-Projekt, wobei Hydrogenics für die Bereitstellung von sechs 30 kW PEMFCs verantwortlich war [12,24]. Ein weiteres Projekt zum Einsatz von Brennstoffzellen auf Wassertaxis stellt das EU-Forschungsvorhaben Zemship dar. Auch hier wurde ein PEMFC-basierendes System eingesetzt, welches als Brennstoffzellen-Hybrid-System, durch Kombination einer 50 kW PEM-Brennstoffzelle und einer Blei-Gel-Batterie, auf dem Passagierschiff FCS Alsterwasser installiert wurde [12,25]. Als einziges Wassertaxi wurde bislang das Wassertaxi Hydra von Etaining mit einer AFC-Brennstoffzelle als Antrieb ausgestattet [12,16].

Weitere Forschungsaktivitäten erfolgten im Bereich Transportschiffe. Zu ihnen zählen das isländische Walbeobachtungsschiff Elding, welches mit einer PEMFC ausgestattet wurde. Entwickelt wurde es vom Germanischen Lloyd in Kooperation mit Icelandic New Energy und Icelandic Hydrogen. Mit einer Leistung von 10 kW dient dieses APU-System zum Betrieb des Navigationssystems, der Beleuchtung und anderen elektrischen Aggregaten [12,26,27]. Zwei weitere Projekte beschäftigten sich mit der Integration von Hochtemperaturbrennstoffzellen auf Schiffen. Im ersten Projekt namens FellowSHIP installierte MTU CFC Solutions eine 320 kW Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle auf dem Versorgungsschiff Viking Lady. Diese Brennstoffzelle wird mit LNG be-

trieben und hat einen elektrischen Systemwirkungsgrad von 47 % [28,29]. Das zweite Projekt namens METHAPU beschäftigte sich mit der Entwicklung eines methanolbetriebenen SOFC-Systems. Innerhalb dieses EU Projektes wurde ein Prototyp mit einer Leistung von 20 kW auf dem Autotransportschiff Undine installiert und getestet [30,31]. Um die hohen Leistungsanforderungen von APU-Systemen auf Transportschiffen mittels Brennstoffzellen erfüllen zu können, wurden innerhalb des Projektes FCSHIP sowohl optimierte Brennstoffzellen-APU-Systeme als auch deren Design untersucht [32,12]. Ebenso beschäftigt sich das Projekt e4-ships mit dem Brennstoffzelleneinsatz auf Transportschiffen. Ziel von e4-ships ist die Verbesserung der Energieversorgung mittels Brennstoffzellen auf großen Schiffen, wobei Hochtemperatur- und PEM-Brennstoffzellen eingesetzt werden, um eine deutliche Reduzierung von Abgasemissionen sowie eine Reduzierung des Brennstoffeinsatzes zu ermöglichen [33,34].

Anhand der oben beschriebenen Brennstoffzellenanwendungen wird ersichtlich, dass bereits einige Bestrebungen unternommen wurden, Brennstoffzellen als Antriebssystem oder Bordstromversorgung im maritimen Sektor zu etablieren. Tabelle 2 gibt hierbei einen Überblick über die wichtigsten maritimen Brennstoffzelleneinsätze und deren wesentlichen Spezifikationen. Dennoch handelt es sich hierbei vorwiegend um Prototypen oder Forschungsprojekte, so dass nach wie vor keine serienreife Antriebssysteme oder Bordstromversorgungen verfügbar sind. Zudem kommt erschwerend hinzu, dass die bisherigen Systeme vorwiegend mit Wasserstoff als Ausgangsbrennstoff arbeiten. Dies hat zur Folge, dass beim Einsatz dieses Brennstoffes entsprechende Wasserstoffspeicher vorgesehen werden müssen, wobei die Wasserstoffspeicherung eines hohen logistischen Aufwandes bedarf und auch ein hohes Gefahrenpotential aufweist. Im Gegensatz dazu hätte ein dieselbetriebenes System den Vorteil, dass bei einer stufenweisen Einführung dieser Technologie der gleiche Brennstoff genutzt werden könnte, welcher auch für den Betrieb von Dieselmotoren verwendet wird und dessen Lagerung keinen hohen logistischen Aufwand bedarf. Somit wäre es möglich, dass Brennstoffzellensystem direkt in die Dieselvesorgung der Schiffsmotoren mit einzubinden und dadurch schwergewichtige Wasserstoffspeicher wie Metallhydridspeicher einzusparen. Aufgrund dieser Vorteile erfolgte im Rahmen des europäischen Forschungsprojektes Molten-Carbonate Fuel Cells for Waterborne Application (MC-WAP) die Entwicklung eines dieselbetriebenen Brennstoffzellen-Systems. Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung und Konstruktion von multi-MW Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen, die auf Schiffen generell einsetzbar sind.

Tabelle 2: Übersicht über Brennstoffzellen APUs im maritimen Sektor [12]

Schlüssellieferant	Land	Brennstoffzellentyp	Nennlast	Jahr	Brennstoff	Bezeichnung	Bemerkungen
Nicht-nukleare U-Boote							
General Dynamics / Allis-Chalmers	USA	AFC	unbekannt	1964	Wasserstoff	Star I	1-Personen U-Boot
Lockheed Missiles & Space Systems	USA	AFC	30 kW	1967	Wasserstoff	Deep Quest	5-Personen U-Boot
ThyssenKrupp Marine Systems/HDW	Deutschland	PEMFC	9 x 34 kW (in ersten U-Booten) 2 x 120 kW (in späteren U-Booten)	2005	Wasserstoff	SiNavy PEMFC	-
Unbemannte bzw. autonome Unterwasserfahrzeuge							
Perry Technologies / Ballard	USA/Kanada	PEMFC	3 kW	1989	Wasserstoff	P-14	-
Atlas Elektronik/ZSW	Deutschland	PEMFC	160 kW	2002	Wasserstoff	DeepC	-
Mitsubishi Heavy Industries	Japan	PEMFC	4 kW	2004	Wasserstoff	Urashima	Streckenrekord von 317 km in 800 m Tiefe
Yachten / Segelboote							
Yuasa Corporation	Japan	DMFC	30 W	2002	Wasserstoff	Malt's Mermaid III	Länge: 5,8 m
IESE-EIVD	Schweiz	PEMFC	300 W	2002	Wasserstoff	Branec III	APU für Transatlantik-Einhand-Regatta Route de Rhum (6600 km)
MTU CFC Solutions / Ballard	Deutschland / Kanada	PEMFC	4,8 kW	2003	Wasserstoff	No. 1	Länge: 12 m, Hybridsystem mit Batterien
Max Power	Deutschland	DMFC	1,2 kW	2004	Wasserstoff	Marmelie	Länge: 15 m, Einsatz bei DaimlerChrysler North Atlantic Challenge
Voller Energy	UK	PEMFC	5 kW	2007	LPG	Emerald Beneteau 411	Länge: 12 m, Einsatz bei ARC Transatlantic Rally (3000 nm)
SFC Smart Fuel Cell	Deutschland	DMFC	1,6-2,2 kW	2009	Wasserstoff	Pogo 2	Zweiter Platz bei Transat 6.50 Solo Transatlantic Race (7800 km)

Schlüssellieferant	Land	Brennstoff- zellentyp	Nennlast	Jahr	Brennstoff	Bezeichnung	Bemerkungen
Forschungsschiffe							
Icelandic New Energy / Ballard	Island / Kanada	PEMFC	10 kW	2009	Wasserstoff	Elding	125 Tonnen Walbeobachtungsschiff, Hybridsystem mit Batterien
MTU Onsite Energy / Wärtsilä	Deutschland / Norwegen	PEMFC	10 kW	2009	Wasserstoff	Viking Lady	Gewicht: 5900 t, Nordsee Versorgungs- schiff
Wassertaxis / Fähren							
Etaing GmbH	Deutschland	AFC	6,9 kW	2000	Wasserstoff	Hydra	22 Passagiere, Geschwindigkeit: 9 km/h
Duffy Electric Boat Co / Anuvu / Millenium Cell	USA	PEMFC	3 kW	2003	Wasserstoff	Duffy water taxi	18 Passagiere
Proton Motor	Deutschland	PEMFC	6-20 kW	2008	Wasserstoff	FCS Alsterwasser	100 Passagiere, Zemship Projekt, pri- mäer Antrieb mit Blei-Gel-Batterien
Fuel Cell Boat BV	Niederlande	PEMFC	60-70 kW	2009	Wasserstoff	Nemo H ₂	82 Passagiere, Hybridsystem mit Batte- rien als Hauptantrieb
Freizeitboote							
Hydrocell Oy	Finnland	AFC	30 kW	2000	Wasserstoff	-	Motorboot
IESE-EIVD/ZeTek Power	Schweiz / UK	PEMFC	3 kW	2003	Wasserstoff	Hydroxy 3000	Katamaran
University of Birmingham	UK	PEMFC	5 kW	2007	Wasserstoff	Ross Barlow	Instandhaltungsboot für Wasserstraßen
Horizon Fuel Cell / Plug Power	Singapur / USA	PEMFC	300 kW	2007	Wasserstoff	-	Trollingboot
Fronius International / Bitter GmbH	Österreich	PEMFC	4 kW	2009	Wasserstoff	Riviera 600	Länge: 16 m, Teil des Future Project Hydrogen
IRD Fuel Cell Technology	Dänemark	DMFC	500 W	2009	Wasserstoff	-	Beiboot
Tropical Green Technologies	Griechenland	PEMFC	1 kW	2009	LPG	-	Motorboot
Rensselaer Polytechnic Institute	USA	PEMFC	4,4 kW	2009	Wasserstoff	New Clermont	Länge: 6,7 m

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Konzept für die Autotherme Reformierung von Diesel zu entwickeln, das den Betrieb einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle im maritimen Bereich erlaubt. Diese Arbeiten konnten im Rahmen des europäischen Forschungsvorhabens MC-WAP erfolgen, dessen Ziel in der Entwicklung und Realisierung eines solchen Systems bestand.

Das im Zuge dieses Projektes konzipierte System ist in ein Fuel Processing Module (FPM) und ein Fuel Cell Module (FCM) unterteilt. Die Aufgabe des FPMs ist die Bereitstellung von wasserstoff- und kohlenmonoxidreichem, entschwefeltem Synthesegas für den Betrieb des FCMs. Innerhalb des FCMs wird die im Synthesegas gebundene chemische Energie elektrochemisch in Strom und Wärme umgewandelt. Eine zusätzliche Stromerzeugung erfolgt in einer nachgeschalteten Turbine durch Nutzung der im Abgas verbleibenden Enthalpie.

Der Kerninhalt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Charakterisierung der Hauptkomponente des FPMs. Diese so genannte Autotherme-Reformer-Einheit (ATR-Einheit) beinhaltet einen Reformerreaktor mit einer Brennstoffleistung von ca. 500 kW und einen Entschwefelungsreaktor sowie weitere Komponenten, die zur Konditionierung des Synthesegases notwendig sind. Alle Komponenten mussten, entsprechend den Anforderungen des FCMs, entwickelt und charakterisiert werden und dabei ein hohes Maß an Sicherheit gewährleisten. Zudem sollte dieses Systems einen Betrieb zwischen 50 %- und 100 %-Betriebslast ermöglichen und dabei sämtliche Restriktionen des FCMs einhalten.

1.4 Struktur der Arbeit

Die Arbeit ist unterteilt in acht Kapitel. Nach der Einführung, inklusive Stand der Technik beim Einsatz von Brennstoffzellen im maritimen Sektor, werden in Kapitel 2 unterschiedliche Reformierungsverfahren von Diesel diskutiert. Insbesondere wird auf die optimalen Betriebsparameter bei der autothermen Reformierung eingegangen, welche für die Auslegung und Prozessführung des Reformierungssystems von essentieller Bedeutung sind. Ferner werden Entschwefelungsverfahren beschrieben, mit Hilfe deren die H_2S -Konzentration im Synthesegas gesenkt werden kann. Hierfür ist nach der Reformierung eine Abkühlung des Synthesegases notwendig, weshalb in diesem Kapitel potentielle Wärmeübertragerbauformen diskutiert werden, um eine optimale Entschwefelungstemperatur des Synthesegases zu gewährleisten. Hierbei wird insbesondere die Werkstoffauswahl bei wasserstoff- und kohlenmonoxiddurchströmten Druckbehältern unter hohen Temperaturen erörtert. Eine besondere Herausforderung stellt, neben dem An- und Abfahrprozess, der Teillastbetrieb des Systems dar. Deshalb werden unterschiedliche An- und Abfahrkonzepte diskutiert sowie auf die Besonderheiten beim Teillastbetrieb eingegangen.

In Kapitel 3 wird der Aufbau der Gesamtanlage (APU) detailliert beschrieben. Hierbei werden sowohl die Synthesegasbereitstellung des FPMs als auch die elektrochemische Umwandlung des Synthesegases in Strom und Wärme im FCM ausführlich erläutert.

Im Anschluss erfolgt im Kapitel 4 die Ermittlung der optimalen Betriebsparameter der ATR-Einheit unter Vorgabe unterschiedlicher Randbedingungen. Die Durchführung dieser Parameterstudie erfolgte mit der Prozesssimulationssoftware ASPEN plus, womit Nenn- und Teillastbetriebspunkte definiert wurden. Außerdem wurden dynamische Prozesssimulationen mittels ASPEN Dynamics durchgeführt, um das Regelverhalten der ATR-Einheit zu untersuchen.

Kapitel 6 behandelt die konstruktive Entwicklung der Autothermen-Reformer-Einheit inklusive Entschwefelung und Synthesegaskonditionierung. In diesem Zusammenhang wurde ein Gesamtkonzept erstellt, welches sämtliche konstruktive Restriktionen berücksichtigt. Ferner erfolgte sowohl die Auslegung des Gas-Gas- und des Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers als auch die Entwicklung des Stoffstromverteilers, die mittels numerischer Simulation durchgeführt wurde. Außerdem erfolgte für die Gewährleistung einer konstanten Temperatur am Entschwefelungsreaktoreintritt bei Teillast die Entwicklung einer Temperaturkonditionierung mittels numerischer Simulation. Am Ende des Kapitels wird die Realisierung der Autothermen-Reformer-Einheit vorgestellt.

Der Aufbau des FPMs, welcher für die Charakterisierung der Autothermen-Reformer-Einheit verwendet wurde, wird in Kapitel 7 beschrieben. Neben einer detaillierten Beschreibung aller FPM-Komponenten wird das Sicherheitskonzept der Anlage erläutert.

In Kapitel 8 werden die Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung des FPMs inklusive ATR-Einheit diskutiert. Hierzu zählen die optimale Betriebsweise der autothermen Reformierung, die Synthesegaskonditionierung und die Entschwefelung sowie eine ausführliche Beschreibung des An- und Abfahrprozesses. Zuletzt wird ein Überblick über alle Energieströme innerhalb des FPMs gegeben und der Gesamtwirkungsgrad des FPMs wird diskutiert.

In Kapitel 9 werden alle Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf die weitere Optimierung des Reformierungssystems gegeben.

2 Stand der Technik

2.1 Reformierung von Diesel

Um Diesel als Brennstoff in Brennstoffzellen nutzen zu können, muss er zuvor durch ein geeignetes Reformierungsverfahren in Wasserstoff umgewandelt werden. Neben Wasserstoff können Hochtemperaturbrennstoffzellen auch das entstehende Kohlenmonoxid als Brennstoff verwenden. Diese Reformierungsprodukte werden nach der Reformierung in der Brennstoffzelle elektrochemisch in Strom und Wärme umgesetzt.

Diesel ist eine Mischung aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen (C_mH_n) wie Alkane, Aromaten und Alkene mit einer hohen Energiedichte. Ihre Umwandlung in Wasserstoff kann durch unterschiedliche Reaktionen erfolgen. Zu diesen gehören die Wasserdampfreformierung (SR), die partielle Oxidation (POX) und die autotherme Reformierung (ATR).

Die Wasserdampfreformierung erfolgt nach Gl. 1 als endotherme Reaktion von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit eines Katalysators, wobei H_2 und CO entsteht.



Neben H_2 und CO enthält das Synthesegas auch CO_2 , welches nach Gl. 2 (Wassergas-Shift-Reaktion) durch die Reaktion von H_2O mit CO gebildet wird.



Mittels Wasserdampfreformierung ist es möglich, Wasserstoffkonzentrationen von 70-80 Vol.-% (trocken) zu erreichen [35]. Allerdings wird aufgrund der endothermen Reaktion immer eine externe Wärmequelle benötigt, welche den Reaktor über die Außenflächen beheizt. Aufgrund der Wärmetransportlimitierung des Katalysatorträgermaterials lassen sich dadurch keine Reaktoren mit beliebig großem Durchmesser realisieren.

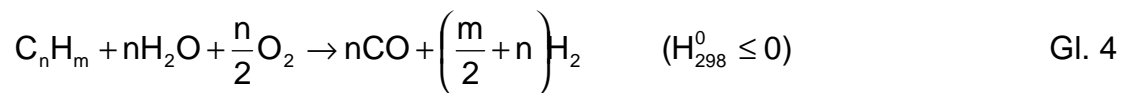
Die partielle Oxidation ist eine weitere Möglichkeit zur Reformierung von Diesel und erfolgt nach Gl. 3 wonach Kohlenwasserstoffe bei idealer Betrachtungsweise unterstöchiometrisch mit Sauerstoff zu H_2 und CO reagieren.



Diese Reaktion kann sowohl mit Katalysator als katalytisch partielle Oxidation (CPOX) [36] als auch ohne Katalysator als thermisch partielle Oxidation

(TPOX) [37] erfolgen und zeigt generell ein schnelleres Antwortverhalten als das der Wasserdampfreformierung. Bei der thermisch partiellen Oxidation läuft die Reaktion abhängig von der Luftzahl bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C ab. Diese werden benötigt, um eine vollständige Brennstoffumwandlung zu gewährleisten. Aufgrund des Katalysatoreinsatzes kann die katalytisch partielle Oxidation schon Temperaturen zwischen 800 °C bis 900 °C betrieben werden. Darüber hinaus muss im Vergleich zur Wasserdampfreformierung bei der partiellen Oxidation, unter Einsatz von Luftsauerstoff als Oxidationsmittel, mit geringeren Wasserstoffkonzentrationen zwischen 35-45 Vol.-% gerechnet werden [38]. Außerdem ist es aufgrund der hohen Betriebstemperaturen schwierig, die Reaktion innerhalb von Druckbehältern mit großem Volumen zu realisieren, da es wenig Materialien gibt, die diesen Anforderung gerecht werden. Für die Auslegung solcher Druckbehälter werden neben der Beständigkeit gegenüber Synthesegas auch ausreichend hohe Zeitstandsfestigkeiten bei hohen Temperaturen gefordert, wodurch dicke Wandstärken und entsprechend hohe Materialkosten vermieden werden können. Ein zusätzliches Kühlen des Druckbehälters würde dieses Problem beheben, allerdings auch zu niedrigeren Temperaturen im Mantelbereich des Reaktors und somit zu niedrigeren Brennstoffumwandlung führen.

Die autotherme Reformierung ist eine Kombination aus Wasserdampfreformierung und partieller Oxidation. Hierbei stellt die partielle Oxidation Wärme zur Verfügung, welche für die Dampfreformierung benötigt wird. Das entstehende Synthesegas enthält H_2 , CO , CO_2 und H_2O , wobei sich die genaue Zusammensetzung bei thermodynamischem Gleichgewicht nach Gl. 2 ergibt. Die allgemeine Gleichung für die autotherme Reformierung lautet:



Diese Form der Reformierung hat den Vorteil, dass sie das schnelle Antwortverhalten der partiellen Oxidation mit den höheren Wasserstoffausbeuten der Wasserdampfreformierung kombiniert. Zudem ermöglichen moderatere Betriebstemperaturen einen druckbeaufschlagten Betrieb mit verhältnismäßig geringen Behälterwandstärken.

Bei der autothermen Reformierung von flüssigen Kohlenwasserstoffen sind die wichtigsten Betriebsparameter die Betriebstemperatur, der Betriebsdruck, das Sauerstoff- bzw. Dampf-zu-Kohlenstoff-Verhältnis (O/C bzw. S/C) sowie die Raumgeschwindigkeit (GHSV). Ferner hat die Zusammensetzung des eingesetzten Katalysators erheblichen Einfluss auf die Beständigkeit des Katalysators sowie auf die Synthesegaszusammensetzung. Um eine möglichst optimale Betriebsweise zu gewährleisten, müssen die genannten Betriebsparameter so gewählt werden, dass eine vollständige Brennstoffumwandlung sowie ein möglichst hoher Reformierwirkungsgrad η_{ref} (Gl. 5) erzielt wird. Der Reformierwirkungsgrad ist wie folgt definiert:

$$\eta_{ref} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO} \cdot H_{u,CO}}{\dot{n}_{Br} \cdot H_{u,Br}} \quad \text{Gl. 5}$$

Hierbei steht \dot{n} für die jeweiligen Produktströme Wasserstoff und Kohlenmonoxid bzw. für dem Reformierungsprozess zugeführten Brennstoff und H_u für den unteren Heizwert der jeweiligen Komponente.

Neben einer vollständigen Brennstoffumwandlung und der Erzielung eines maximalen Reformerwirkungsgrades muss eine Vergiftung des Katalysators durch den im Brennstoff enthaltenen Schwefel vermieden werden. Hierbei zeigten sich Edelmetallkatalysatoren aus Rh und Pt als besonders geeignet [39,40,41,42]. Laut [62] tolerieren Edelmetallkatalysatoren Schwefelgehalte von bis zu 10 ppm. Neben der Vergiftung des Katalysators können Rußablagerungen ebenfalls zur Deaktivierung des Katalysators führen. So entstehen beim thermischen Cracken höherer Kohlenwasserstoffe Alkene, welche als Vorläufer von Kohlenstoff gelten. Insbesondere Ethylen führt zur schnellen Rußbildung [43]. Darüber hinaus enthält Diesel unterschiedliche Aromate, welche eine höhere Tendenz zur Rußbildung aufweisen als Alkane [44]. Diese Rußbildung kann generell durch ein S/C-Verhältnis größer 2,5 verhindert werden [45,46].

Viele Autoren beschäftigten sich mit der optimalen ATR-Betriebsweise, um bei der Reformierung von flüssigen Brennstoffen eine vollständige Umwandlung zu erzielen [39,47,48]. Um dies zu gewährleisten stellten sich das O/C-Verhältnis sowie die Katalysatoraustrittstemperatur als geeignete Regelparameter heraus. Mehrere Studien zeigten, dass bei der Reformierung von Diesel ein O/C-Verhältnis von $\sim 1,0$ [49,50,51] ebenso wie eine Katalysatoraustrittstemperatur von $>750^\circ\text{C}$ [52,53] zu einer optimalen Brennstoffumwandlung führen. Höhere O/C-Verhältnisse führen allerdings zu einer Abnahme der Wasserstoffausbeute [39,54,55]. Außerdem ist die homogene Mischung der Reaktanden Grundvoraussetzung für eine optimale Brennstoffumwandlung im nachgeschalteten Katalysator. Eine unvollständige Mischung führt zu Hot Spots, welche eine Abtragung des Katalysators vom Trägermaterial zur Folge hat [53]. Darüber hinaus bildet sich vor Katalysatoreintritt durch Pyrolyse Ethylen in brennstoffreichen Zonen, welches zu Rußablagerungen führt [56]. Oft wird die Eduktmischung auch heißen Oberflächen vor Katalysatoreintritt ausgesetzt, was zu einer Fröhzündung oder thermischer Zersetzung führt [57]. Diese Fröhzündung ist abhängig von der Verweilzeit der Reaktanden im Mischer sowie deren Vorwärmtemperatur. Um eine vorzeitige Bildung von Ethylen durch Gasphasenreaktion zu unterbinden, muss die Verweilzeit im Mischer unterhalb von 50 ms liegen bzw. die Temperatur innerhalb des Mixers unterhalb von 800 K [58].

2.2 Entschwefelungsverfahren von Synthesegas in Brennstoffzellensystemen

Beim Betrieb von Brennstoffzellensystemen mit schwefelhaltigem Diesel ist eine vorgeschaltete Entschwefelung unabdingbar, da zu hohe Schwefelkonzentrationen den anodenseitigen Katalysator der Brennstoffzelle deaktivieren. Generell ist die chemische Degradation von Katalysatoren nicht zu vermeiden, jedoch kann sie bei geeigneter Prozessführung verlangsamt werden [59].

Mitteldestillate wie Diesel und Heizöl haben in der Regel einen signifikanten Schwefelgehalt, der durch entsprechende Normen begrenzt ist. Demnach hat Diesel laut DIN EN 590 [60] einen Schwefelgehalt von bis zu 10 mg/kg und Heizöl EL schwefelarm laut DIN EN 51603-1 [61] einen Schwefelgehalt von bis zu 50 mg/kg. Unter der Annahme, dass bei der autothermen Reformierung der im Brennstoff enthaltene Schwefel vollständig in H_2S umgewandelt wird, würden die H_2S -Konzentrationen im Synthesegas bei der Dieselreformierung 0,1 ppmv und bei der Heizölreformierung 0,5 ppmv betragen. Beim Reformierungsprozess ist diese Schwefelkonzentration durch den Einsatz von Edelmetallkatalysatoren tolerierbar [62]. Um allerdings eine möglichst hohe Lebensdauer der Brennstoffzellen-Anode zu gewährleisten, darf nach [62] die H_2S -Konzentration von 0,1 ppmv im Synthesegas nicht überschritten werden. Deshalb muss dem Reformierungsprozess ein geeignetes Entschwefelungsverfahren nachgeschaltet werden, um die im Synthesegas enthaltene H_2S -Konzentration auf den geforderten Grenzwert der Brennstoffzellenanode zu senken.

Um die Schwefelkonzentration entsprechend der Anforderung von Brennstoffzellen zu reduzieren, gibt es die Möglichkeit, den nach der Reformierung entstandenen Schwefelwasserstoff durch Adsorption zu entfernen. Dies geschieht unter dem Einsatz von Metalloxiden, wobei die Entschwefelungsreaktion unter der Bildung von Metallsulfiden und Wasserdampf nach folgender Reaktion abläuft:



Eine Regeneration des Katalysators kann hierbei mit Luftsauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung erfolgen:



Das Sorptionsmittel Zinkoxid kann gegenwärtig als Stand der Technik bei der Entschwefelung von Synthesegasen in Brennstoffzellensystemen angesehen werden [63, 64], da hiermit Schwefelwasserstoffkonzentrationen unter 0,1 ppmv realisiert werden können. Neben Zinkoxid kann auch Aktivkohle als Sorptionsmittel eingesetzt werden, allerdings sind die Kosten im Vergleich zu ZnO wesentlich höher. Des Weiteren hat Zinkoxid den Vorteil, dass große Mengen Schwefel gebunden werden können. In [65] werden hierbei Aufnah-

mekapazitäten von bis zu 39 kg S/(100 kg ZnO) angegeben. Allerdings hat Zinkoxid den Nachteil, dass die Effizienz der Schwefeladsorption mit ansteigendem Wasserdampfpartialdruck im Synthesegas sinkt und sich das Gleichgewicht nach Gl. 6 in Richtung H_2S verschiebt [66]. Ferner hat der Wasserdampfgehalt bei Temperaturen oberhalb von 320 °C einen signifikanten Einfluss auf das Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht, wodurch eine Entschwefelung auf unter 0,1 ppmv nicht mehr erreicht werden kann [67]. Um dennoch einen optimalen Betrieb zu gewährleisten, muss beim Einsatz von ZnO als Adsorptionsmittel in Brennstoffzellensystemen der Entschwefelungsreaktor unterhalb von 320 °C betrieben werden.

2.3 Wärmeübertrager in druckbeaufschlagten Brennstoffzellensystemen

Bei der Auslegung und Entwicklung von druckbeaufschlagten Brennstoffzellenkomponenten mit einem Überdruck von mehr als 0,5 bar greift nach Europäischem Recht die Druckgeräterichtlinie (DGRL). Diese besagt, dass alle Druckgeräte (Behälter, Rohrleitungen, druckhaltende Ausrüstungsteile und Dampfkessel) anhand der Medieneigenschaften (gefährlich, andere), des Mediumzustandes (flüssig, gasförmig) sowie den Auslegungsdaten (max. zulässiger Druck PS und Volumen V) klassifiziert werden müssen. Demnach unterliegen wasserstoff- und kohlenmonoxidbeaufschlagte Brennstoffzellenkomponenten, wie beispielsweise Wärmeübertrager, Katalysatorgehäuse, Mischer, etc., ab einem Volumen größer 1 l, bzw. einem Produkt aus zulässigem Druck und Volumen größer als 25 bar·l, nicht mehr der guten Ingenieurspraxis. Bei druckbeaufschlagten Brennstoffzellensystemen ab einer Größe von ~100 kW wird diese Begrenzung mit Sicherheit überschritten, weshalb für die Herstellung nur noch Werkstoffe zum Einsatz kommen, welche nach dem Regelwerk AD2000 [68] zugelassen sind. Bei der Konstruktion müssen hierbei vor allem die maximale Einsatztemperatur des Werkstoffs, die Einsatztemperatur des Schweißzusatzwerkstoffs sowie deren Zeitstandfestigkeiten beachtet werden. Da bei Brennstoffzellensystemen im Bereich des Reformers Temperaturen von bis zu 900 °C und höher auftreten können, kommt nach [69] nur noch eine beschränkte Auswahl an Werkstoffen in Betracht. Abbildung 2 zeigt die 10^4 h-Zeitstandfestigkeit über der Temperatur verschiedener Werkstoffgruppen. Neben der hohen Zeitstandfestigkeit und hohen Einsatztemperaturen stellt die chemische Beständigkeit gegen Wasserstoff eine weitere Restriktion an den eingesetzten Werkstoff. Unter Berücksichtigung all dieser Gesichtspunkte kommen für den Einsatz in druckbeaufschlagten Brennstoffzellensystemen vorzugsweise austenitische Stähle [70,71] sowie Ni-Basislegierungen zum Einsatz.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über Werkstoffe, die sowohl für den Einsatz bei Wasserstoffumgebung als auch als Druckbehältermaterial geeignet sind. Aufgrund der schwierigen Bearbeitbarkeit und Schweißbarkeit von Ni-Basislegierungen, sowie deren hohe Preise und Verfügbarkeit, werden austenitische Stähle bevorzugt beim Einsatz in Brennstoffzellensystemen verwendet. Zudem haben sie den Vorteil, dass die Werkstoffeigenschaften unter Wasserstoffumgebung größtenteils erhalten bleiben. Neben den oben beschriebenen Anforderungen an Wärmeübertragermaterialien in Brennstoffzel-

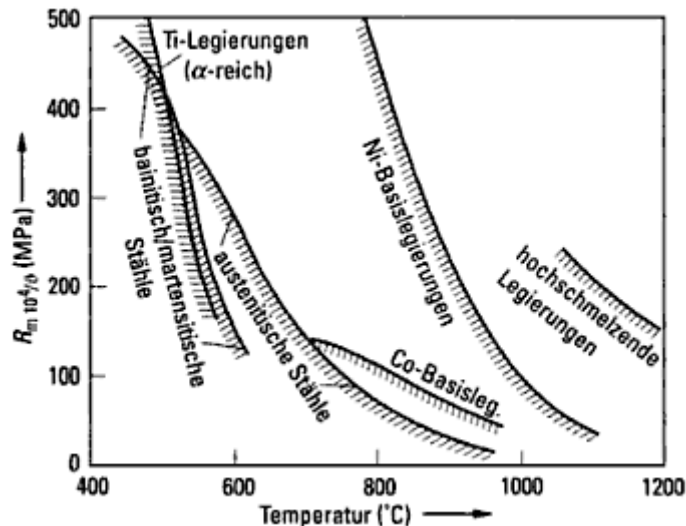


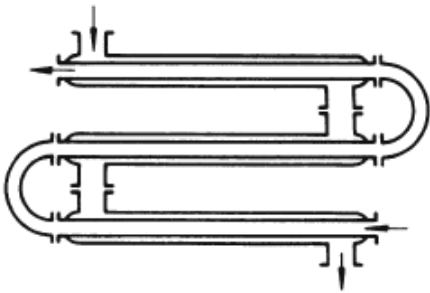
Abbildung 2: 10^4 h-Zeitstandsfestigkeiten verschiedener Werkstoffgruppen in Abhängigkeit der Temperatur [69]

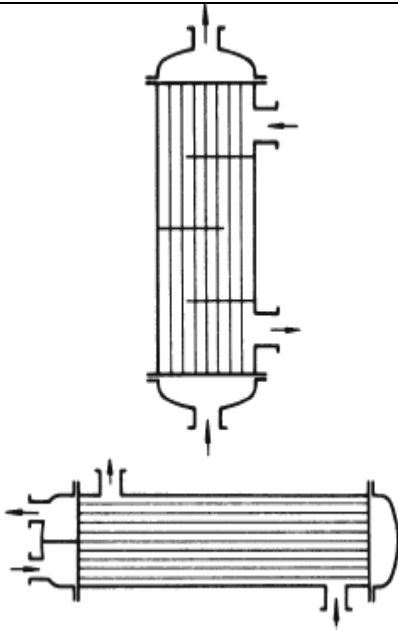
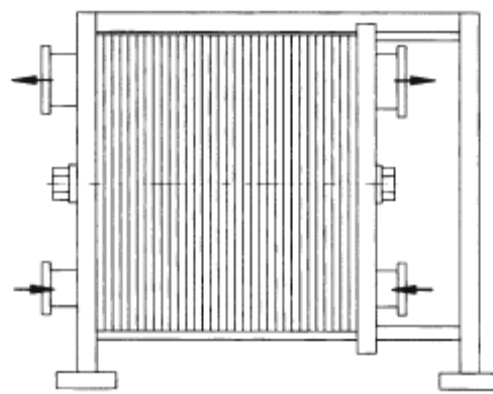
lensystemen stehen für die Realisierung verschiedene Bauarten zur Verfügung. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die zurzeit am häufigsten eingesetzten Wärmeübertragerbauarten. Wie daraus ersichtlich wird, haben Plattenwärmeübertrager gegenüber Rohrbündelwärmeübertragern und Doppelrohrwärmeübertragern den Vorteil, dass sie hohe Wärmedurchgangskoeffizienten aufweisen. Dadurch werden für die Auslegung geringere Wärmeübertragungsflächen gefordert, wodurch eine kompakte Bauweise möglich ist. Allerdings haben sie den Nachteil, dass bei der Anwendung in Brennstoffzellensystemen wegen der hohen Dichtheitsanforderung eine vollverschweißte Ausführung notwendig ist. Dadurch ist eine spätere Reinigung des Wärmeübertragers aufgrund von unreformierten Kohlenwasserstoffablagerungen ausgeschlossen. Neben der Erhöhung des Wärmedurchgangswiderstandes könnten diese Ablagerungen zudem zur völligen Verstopfung der Kanäle führen und somit einen Prozessabbruch erforderlich machen. Diese Problematik ist ebenfalls beim Einsatz von Lamellen und Rippen gegeben. Sie dienen der Erhöhung der Wärmeübertragungsfläche bei Rohrbündelwärmeübertragern, jedoch bieten sie auch viel Angriffsfläche und Toträume für Ablagerungen. Dennoch sind Plattenwärmeübertrager sowie berippte Rohrbündelwärmeübertrager beim Einsatz in Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerken für die Wärme- und Stromversorgung von Ein- und Mehrfamilienhäusern am häufigsten aufzufinden, da der Vorteil der Kompaktheit überwiegt. Bei der Einbindung von Wärmeübertragern in druckbeaufschlagte Brennstoffzellensysteme mit hoher elektrischer Leistung ist ein vollständiger Austausch solcher Komponenten mit erheblichen Kosten verbunden. Aufgrund dessen, dass Rohrbündelwärmeübertrager durch ihre einfache Zerlegbarkeit eine spätere Reinigung begünstigen, ist diese Bauform im hier angestrebten Leistungsbereich vorzuziehen. Zudem kann auch bei einer vollverschweißten Ausführung der Wärmeübertrager leicht zertrennt und anschließend wieder verschweißt werden.

Tabelle 3: Austenitische Stähle und Ni-Basislegierungen für Wasserstoffumgebungen [72]

Zeitdehngrenze für 1 % plastische Dehnung in MPa für 10.000 h (bei maximaler Einsatztemperatur)	Mindestwert der 0,2 %-Dehngrenze für austenitischen Stähle im lösungsgeglühten Zustand in MPa (bei max. Einsatztemperatur)	Werkstoffbezeichnung nach DIN EN 10027-2 [73]	Werkstoffbezeichnung nach EN 10027-1 [74]
-	90 (550 °C) [75]	1.4301	X5CrNi18-10
-	80 (550 °C) [75]	1.4306 1.4307 1.4307	X2CrNi19-11 X2CrNi18-9 X2CrNi18-12
-	108 (550 °C) [75]	1.4401 1.4436	X5CrNiMo17-12-2 X3CrNiMo17-13-3
-	128 (550 °C) [75]	1.4571	X6CrNiMoTi17-12-2
-	98 (550 °C) [75]	1.4404 1.4435	X2CrNiMo17-12-2 X2CrNiMo18-14-3
-	118 (550 °C) [75]	1.4541	X6CrNiTi18-10
-	118 (550 °C) [75]	1.4550	X6CrNiNb18-10
17 (900 °C) [76]	-	1.4876	X10NiCrAlTi32-20
10 (600 °C) [77]	-	2.4068	LC Ni 99
-	130 (425 °C) [78]	2.4360	NiCu 30 Fe
-	145 (450 °C) [79]	2.4816	NiCr 15 Fe 8
4,2 (950 °C) [80]	-	2.4889	NiCr 28 FeSiCe

Tabelle 4: Bauarten von Wärmeübertragern [81]

Wärmeübertragertyp	überschlägiger Wärmedurchgangskoeffizient k
<p>Doppelrohrwärmeübertrager</p> 	<p>Gas (~1 bar) innerhalb und außerhalb der Rohre: 10-35 W/(m²*K)</p> <p>Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Rohre 300-1400 W/(m²*K)</p>
Rohrbündelwärmeübertrager	<p>Gas (~1 bar) innerhalb und außerhalb der Rohre: 5-35 W/(m²*K)</p> <p>Flüssigkeit außerhalb (innerhalb) der Rohre und Gas (~1 bar) innerhalb (außerhalb) der Rohre: 15-70 W/(m²*K)</p>

	<p>Flüssigkeit innerhalb und außerhalb der Rohre: 150-1200 W/(m²*K)</p>
<p>Plattenwärmeübertrager</p> 	<p>Ebene Kanäle, Gas (~1 bar) an Gas, 125-250 W/(m²*K)¹</p> <p>Ebene Kanäle, Gas an Wasser 20-60 W/(m²*K)</p> <p>Ebene Kanäle, Flüssigkeit an Wasser: 350-1200 W/(m²*K)</p> <p>Profilplatten Flüssigkeit an Flüssigkeit: 1000-4000 W/(m²*K)</p>

¹ Wärmedurchgangskoeffizient nach eigener Berechnung

2.4 Steuerung und Regelung von Fuel Processoren sowie Teillastverhalten

Bei der Steuerung und Regelung von Fuel Processoren unterscheidet man zwischen drei Betriebsabläufen. Zu diesen gehören der Anfahrvorgang, der Betrieb bei Nennlast und der Abfahrvorgang. Beim Anfahrvorgang gibt es verschiedene Konzepte, um das System auf die entsprechenden Vorwärmtemperaturen zu bringen. Dies ist notwendig, um bei erhöhten Temperaturen das Zünden der chemischen Reformierungsreaktion im Katalysator zu gewährleisten. Um keine Beschädigungen des Katalysators zu verursachen, liegen die maximalen Aufheizraten von Katalysatoren in Wasserstoffanlagen nach [82] bei ca. 200 K/h. Darüber hinaus müssen neben der Aufheizung des Katalysators auch Peripheriekomponenten, wie Wärmeübertrager, Mischer, Rohre etc. definiert aufgeheizt werden. Für diesen Prozess werden vorwiegend inerte Gase, wie beispielsweise Stickstoff und/oder Wasserdampf, verwendet [83]. Beim Einsatz von Dampf muss zuvor eine Vorwärmung aller Komponenten und Rohrleitungen erfolgen. Der Grund für dieses Vorgehen liegt darin, dass kalte Rohrleitungen und Systemkomponenten zur Kondensation von Wasserdampf führen. Dadurch besteht die Gefahr, dass beim nachfolgenden Aufheizvorgang durch die Verdampfung des Wassers Druckschläge initiiert werden, welche zur Zerstörung von Systemkomponenten führen.

Ferner sind direkte Erwärmungsprozesse mittels Verbrennungsabgasen sowie Mischungen mit Luft denkbar [84]. Hierbei besteht die Möglichkeit, die Temperatur des Mediums stufenweise zu erhöhen und somit gezielte Heizraten zu realisieren. Jedoch können bei diesem Konzept im Abgas enthaltenen Rußpartikel zu Ablagerungen auf dem Katalysator und somit zu dessen Degradation führen.

Eine weitere Variante der Vorwärmung stellt die elektrische Beheizung der Systemkomponenten dar. Hierbei ergibt sich jedoch der Nachteil, dass aufgrund der hohen Vorwärmtemperaturen, Heizvorrichtungen gefordert werden, welche hohe Investitionskosten voraussetzen. Deshalb sind elektrische Heizvorrichtungen vorwiegend in kleinen Brennstoffzellensystemen vorzufinden.

Nach Erreichen der Vorwärmtemperaturen erfolgt die Zündung der Edukte und somit auch der Übergang zum Betrieb bei Teillast bzw. bei Nennlast. Bei der autothermen Reformierung gibt es unterschiedliche Konzepte, um diese Zündung einzuleiten. So wird in [47] der Reformier mit Stickstoff vorgewärmt, bis am Austritt des Katalysators 250 °C erreicht sind. Anschließend wird dem Stickstoff Sauerstoff bei Luftstöchiometrie beigemischt und Brennstoff zugeführt. Nach Erreichen einer stationären Temperatur wird Dampf zugegeben und die Leistung weiter erhöht. Eine ähnliche Vorgehensweise wird in [52] beschrieben, allerdings erfolgte das Aufheizen des Katalysators anstelle von Stickstoff mit Glühkerzen. In [54] wird der Katalysator mit Stickstoff bis 550 °C aufgeheizt. Danach wird der Stickstoffdurchfluss gestoppt und es werden sowohl Luft als auch Dampf zugeführt. Sobald sich das System in einem stationären Zustand befindet (10 min) wird der Brennstoff zugegeben. Durch die in [54] beschriebene Vorgehensweise ist es möglich, eine sichere und schnelle Zündung des Gemisches zu erzielen. Allerdings hat sie den Nachteil, dass es im Moment der Brennstoffzugabe lokal zu hohen Temperaturen und somit auch zu Katalysatorbeschädigungen kommen kann [85]. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, nach der Katalysatorvorwärmung zunächst ein Gemisch aus Wasserdampf und Luft zuzuführen und anschließend den Brennstoffmas-

senstrom langsam zu erhöhen [86], oder aber alle drei Eduktströme gleichzeitig zuzugeben [87].

Nach erfolgreicher Zündung erfolgt die Anpassung der Stoffstromverhältnisse, um ungewollte Betriebszustände im Katalysator zu vermeiden. Durch diese Adaption werden die Reaktandenströme weiter bis zur geforderten Betriebslast erhöht, wobei entsprechende Regler die Stoffstromverhältnisse konstant halten. Ferner werden weitere Regelkreise benötigt, um diverse Bypassströme um Systemkomponenten, wie beispielsweise Wärmeübertrager, so zu konditionieren, dass alle geforderten Betriebstemperaturen eingehalten werden. Insbesondere bei Teillastbetrieb ist diese Bypassregelung zwingend erforderlich, um das überschüssige Wärmeübertragungsflächenangebot zu kompensieren. Darüber hinaus können Prozessstromrückführungen und Abblaseeinrichtungen im Teillastfall dazu dienen vorkonditionierte Zustandsgrößen einzuhalten.

Der Abfahrvorgang von autotherm betriebenen Fuel Prozessoren erfolgt im Allgemeinen wie die inverse Vorgehensweise beim Anfahrvorgang. Wird Dampf als Spülgas verwendet, wird zunächst die Zuführung der Prozessströme Luft und Brennstoff komplett unterbunden. Anschließend wird eine Regeneration des Katalysators durchgeführt, um Rußablagerungen zu entfernen. Dies geschieht entweder mit Dampf oder einem Dampf-Luft-Gemisch. Bei Verwendung des Dampf-Luft-Gemisches sollte der Luftanteil nicht mehr als 2 % des Dampfurchsatzes betragen [82]. Bei höheren Luftanteilen besteht die Gefahr, dass bei der Verwendung von metallischen Monolithen durch starke exotherme Reaktionen die Schmelztemperatur des metallischen Trägermaterials überschritten und dieses beschädigt wird. Nach der Regeneration erfolgt ein langsames Herunterkühlen der Anlage entweder mit Dampf und nachfolgend mit Luft oder mit Stickstoff. Ebenso, wie bei der Anfahrt des Systems, muss die maximale Abkühlgeschwindigkeit der Anlagenkomponenten beachtet werden.

3 Konzept und Aufbau des MC-WAP MCFC-APUs

3.1 Gesamtsystem

Bisherige Schmelzkarbonat-Brennstoffzellensysteme arbeiten vorwiegend mit Erdgas und aufbereitetem Biogas als Ausgangsbrennstoff. Bei diesen Systemen hat sich die interne Dampfreformierung als Fuel Processor der Wahl herausgestellt, wobei die Abwärme des Brennstoffzellenstacks direkt für den endothermen Reformierungsprozess genutzt wird. Im Vergleich dazu wurde innerhalb des Europäischen Forschungsprojekts MC-WAP ein Brennstoffzellen-Hybridsystem entwickelt, welches als APU für Schiffe eingesetzt werden kann und mit Diesel betrieben wird. Die Reformierung dieses Brennstoffes ist allerdings wesentlich komplexer, als die Reformierung von gasförmigen Brennstoffen, wie beispielsweise Erdgas. Deshalb war es nötig bei der Entwicklung des dieselbetriebenen MCFC-Prototyps den Reformer als eigenständiges Modul von der Brennstoffzelle zu trennen, um somit beide Systeme unabhängig voneinander zu entwickeln und zu optimieren. Aufgrund dessen wurde das Brennstoffzellensystem in ein Fuel Processing Module und eine Fuel Cell Module unterteilt. Des Weiteren umfasst das System eine Gasturbine (GT) und somit eine elektrische Leistung von insgesamt mehr als 250 kW.

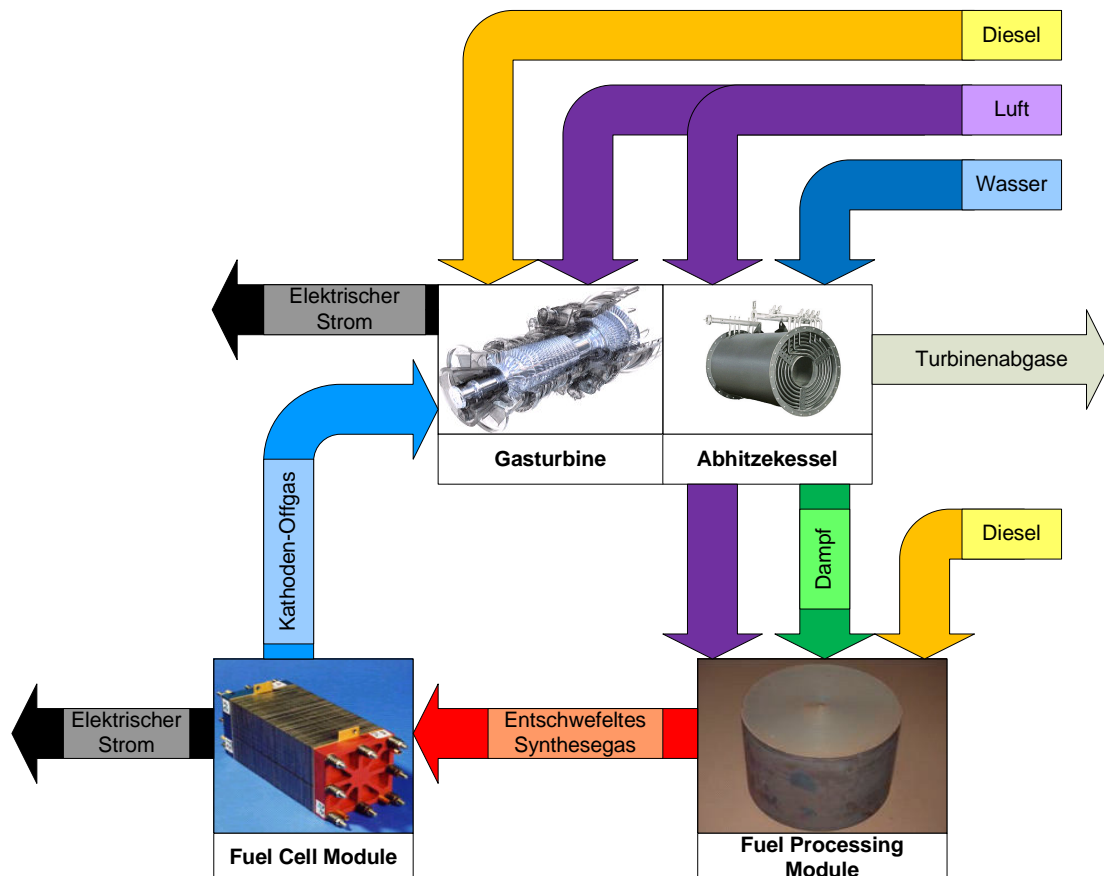


Abbildung 3: Schematische Darstellung des MC-WAP Schmelzkarbonat-Brennstoffzellensystems

Der Aufbau des MC-WAP-APUs ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt. Das Fuel Cell Module des MC-WAP-APUs ist die eigentliche Brennstoffzelle,

die unter Druck stehendes, heißes Synthesegas in elektrische Energie umwandelt. Dieses wasserstoff- und kohlenmonoxidreiche Gas wird im Fuel Processing Module durch autotherme Reformierung von Diesel erzeugt, entschwefelt sowie auf die Anforderungen des FCMs konditioniert. Nach der elektrochemischen Umwandlung des Synthesegases innerhalb des FCMs wird das Kathoden-Offgas zusammen mit zusätzlichem Diesel in der nachgeschalteten Gasturbine genutzt, um weitere elektrische Energie zu erzeugen. Neben dem positiven Aspekt der zusätzlichen elektrischen Stromerzeugung durch die nachgeschaltete Turbinenentspannung hat die Druckbeaufschlagung des Brennstoffzellensystems den Vorteil, dass dadurch eine höhere Leistungsdichte erreicht werden kann.

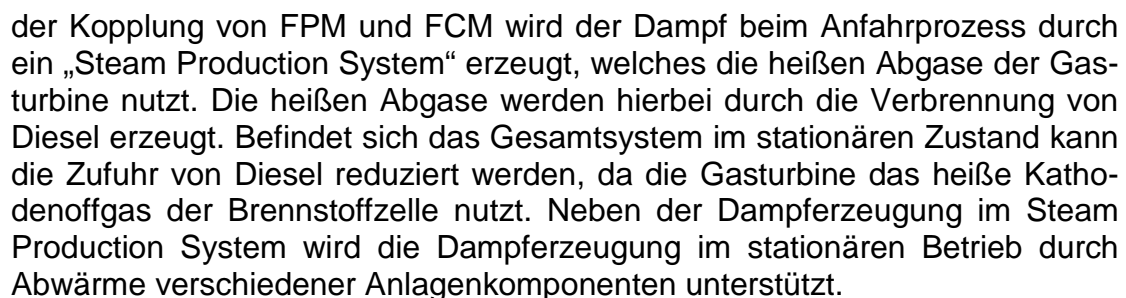
3.2 Aufbau des Fuel Processing Modules

Das Fuel Processing Module setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen, welche das druckbeaufschlagte Synthesegas für das FCM bereitstellen. Zu den wesentlichen Komponenten gehören:

- Ø ATR-Einheit,
- Ø Heat Cell (HC),
- Ø Dampferzeuger (SG),
- Ø Dampftrommel (SD),
- Ø Druckluftanlage,
- Ø Statischer Mischer für Dampf und Diesel (M).

Die Verschaltung dieser Komponenten ist in folgender Abbildung 4 dargestellt. Für die Herstellung des Synthesegases werden als Edukte Diesel, Luft und gesättigter Dampf verwendet. Diese Prozessströme werden in der sogenannten Heat Cell, die mittels Ölbrenner betrieben wird, aufgeheizt. Anschließend erfolgt die Homogenisierung von Diesel und Dampf in einem statischen Mischer. Nachfolgend werden das Gasgemisch und die Luft der ATR-Einheit zugeführt. Die ATR-Einheit besteht aus mehreren Komponenten. Zu den wesentlichen Hauptkomponenten zählen ein Stoffstrommischer und -verteiler, ein katalytischer Reformierungsreaktor, zwei Wärmeübertrager und ein Entschwefelungsreaktor. Der Stoffstrommischer und -verteiler hat die Aufgabe das Diesel-Dampf-Gemisch mit der verdichteten Prozessluft zu vermischen und anschließend gleichmäßig über der Eintrittsfläche des katalytischen Reformierungsreaktors zu verteilen. Bei dem Katalysator handelt es sich um einen platinbeschichteten metallischen Monolithen, in welchem die Edukte reformiert werden. Die beiden nachgeschalteten Wärmeübertrager kühlen das Synthesegas zweistufig ab, um eine optimale Entschwefelungstemperatur zu erreichen. Ein Teil der dabei abgegebenen Wärme wird im Gas-Gas-Wärmeübertrager dazu genutzt, um das entschwefelte Synthesegas auf die Brennstoffzellen-Eintrittstemperatur zu erwärmen. Der zweite Teil der abzuführenden Wärme wird im Gas-Wasser-Wärmeübertrager dazu verwendet, das Prozesswasser vorzuwärmen. Beide Wärmeübertrager sind jeweils mit einem Bypass versehen, um die Temperatur vor dem Entschwefelungsreaktor bzw. die Brennstoffzelleneintrittstemperatur bei Teillast exakt einzustellen. Bei

Abbildung 4: Fließbild des Fuel Processing Modules



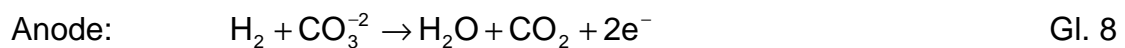
3.3 Aufbau des Fuel Cell Modules und Air Process Systems

Ebenso wie das Fuel Processing Module setzt sich das Fuel Cell Module aus diversen Komponenten zusammen, welche alle in einem Druckbehälter installiert sind. Zu den Hauptkomponenten gehören:

- Ø Brennstoffzellenstack 1 (FC1) und 2 (FC2), Standardmodule für je 250 kW,
- Ø Mischer (IX),
- Ø Katalytischer Brenner (CB),
- Ø Wärmeübertrager (HE1),
- Ø Verdichter (V1).

In folgender Abbildung 5 ist das Prozessfließbild des FCMs und des Air Process Systems dargestellt. Ferner ist in diesem Fließbild die Dampftrommel aus Abbildung 4 dargestellt, welche die Schnittstellenkomponente von FPM und FCM darstellt.

Das im Fuel Processing Module produzierte wasserstoff- und kohlenmonoxidreiche Synthesegas wird im Fuel Cell Module aufgeteilt und anodenseitig zwei Brennstoffzellenstacks (FC1 und FC2) zugeführt. Kathodenseitig wird ein Gemisch aus verdichteter Luft und Offgas dem katalytischen Brenners (CB) zugeführt. Durch die Zuführung des Anoden- und Kathodengases laufen in den Brennstoffzellenstacks folgende Reaktionen ab:



Da der Stack das Anoden- und Kathodengas nicht vollständig umsetzt, erfolgt eine nachgeschaltete Vermischung der Offgase im Mischer (IX) und eine anschließende Verbrennung im katalytischen Brenner (CB). Das Kathodenoffgas strömt nach Verlassen der Kathode direkt in den Druckbehälter des FCMs, von wo es sowohl dem katalytischen Brenner als auch dem Brenner (B) des Air Process Systems zugeführt wird. Die vom katalytischen Brenner abgegebene Wärme wird mittels Wärmeübertrager (HE1) an einen Kühlkreislauf übertragen, wobei Prozesswasser aufgeheizt und der Dampftrommel (SD) zugeführt wird. Die abgekühlten Abgase werden anschließend mittels Verdichter (V1) komprimiert, mit Prozessluft des Air Process Systems vermischt und der Kathode zugeführt.

Das Air Process System setzt sich aus den Hauptkomponenten:

- Ø Verdichter 2 (V2),
- Ø Brennerkammer (B),
- Ø Wärmeübertrager (HE2),
- Ø Turbine (T) und
- Ø Generator (G)

zusammen. Ein Teil der vom Verdichter 2 (V2) angesaugte Luft wird nach der Verdichtung in einem Wärmeübertrager (HE2) vorgewärmt und zusammen mit einem Teil des Kathodenoffgases sowie zusätzlichem Diesel in der Brennkammer (B) verbrannt. Ein weiterer Teil des Kathodenoffgases wird dem Offgas der Turbine zugeführt, um dadurch einen stabilen Betrieb des Air Process Systems zu gewährleisten. Darüber hinaus erfolgt bei der Kopplung von FPM und FCM die Druckluftversorgung des FPMs ebenfalls über den Verdichter 2 (in Abbildung 5 nicht dargestellt). Nach der Entspannung der Abgase in der Turbine (T) erzeugt diese einen Strom mittels des Generators (G) und dient zum anderen als Antrieb des Verdichters 2. Wie bereits beschrieben werden die heißen Turbinenabgase sowohl zur Verbrennungsluftvorwärmung als auch zur Verdampfung des Prozesswassers im Steam Production System genutzt. Dieser Dampf wird nachfolgend der Dampftrommel (SD) zugeführt und dort gespeichert.

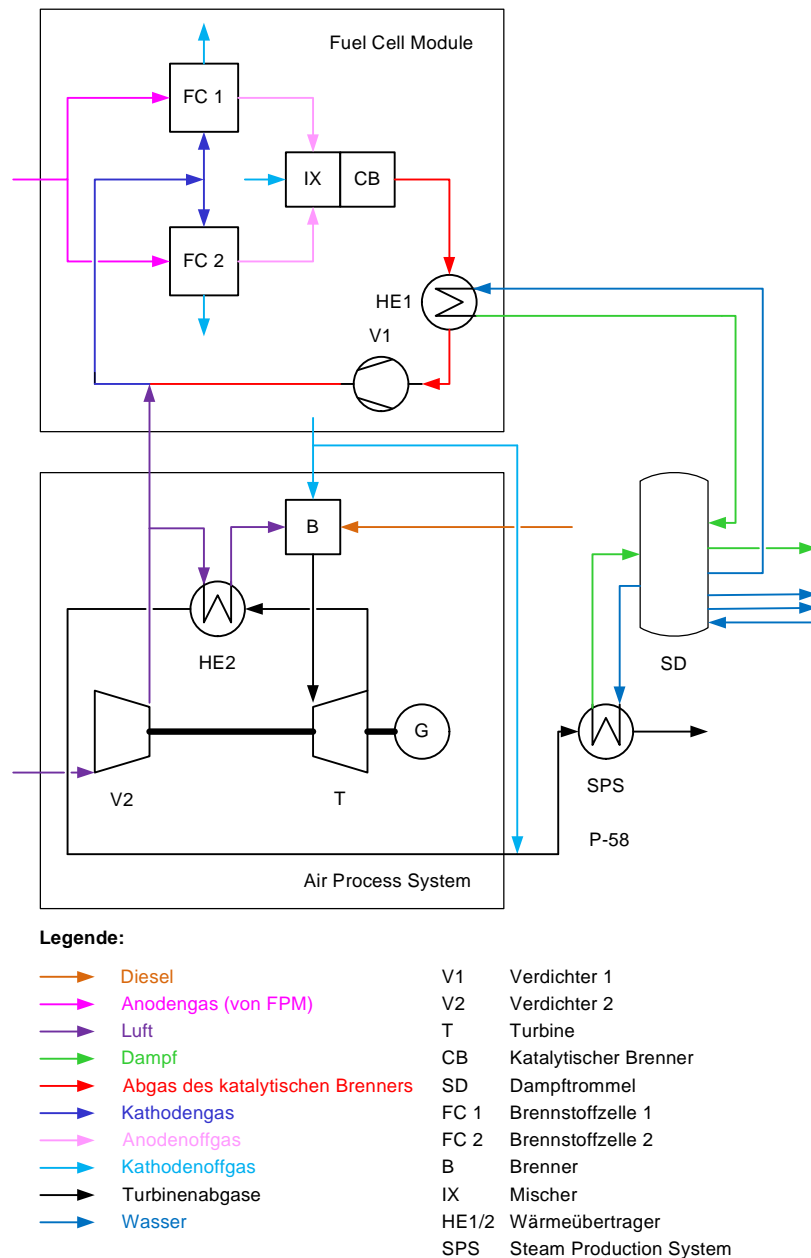


Abbildung 5: Fließbild des Fuel Cell Modules und Air Process Systems

4 Ermittlung der optimalen Prozessparameter des Fuel Processing Modules

4.1 Optimierungsziele und Begrenzungen

Für die Bestimmung der optimalen Betriebskenngrößen des Fuel Processing Modules sowie der Auslegungsparameter der Systemkomponenten wurde mit Hilfe der Simulationssoftware ASPEN PLUS 2006 eine Parameterstudie durchgeführt. Ziel war es, mittels einer möglichst prozessnahen, stationären Modellierung des Fuel Processing Modules, alle thermodynamischen Größen an den Schnittstellen der einzelnen Komponenten des FPMs zu ermitteln. Dabei sollten vor allem die wesentlichen Prozesskenngrößen bestimmt, sowie der höchstmögliche Wirkungsgrad ermittelt werden. Dieser ist wie folgt definiert:

$$\eta_{\text{FPM,SYN}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2} + \dot{n}_{\text{CO}} \cdot H_{\text{u,CO}}}{((\dot{n}_{\text{Diesel,ATR}} + \dot{n}_{\text{Diesel,HC-Brenner}}) \cdot H_{\text{u,Diesel}}) + \dot{Q}_{\text{SG}}} \quad \text{Gl. 11}$$

Hierbei steht $\eta_{\text{FPM,SYN}}$ für den Wirkungsgrad des FPMs als „Stand-Alone Unit“, und \dot{Q}_{SG} für die vom Dampferzeuger benötigte Leistung. Dieser Wirkungsgrad berücksichtigt als Nutzen ausschließlich den von der Brennstoffzelle nutzbare chemisch gebundene Energiefluss des Synthesegasstromes. Ein Teil der im Synthesegas enthaltenen sensiblen Wärme kann nach der elektrochemischen Umwandlung des Wasserstoffs und Kohlenmonoxids im Brennstoffzellenstack als Kathodenoffgas durch Rekuperation genutzt werden. Dies ist mit einer Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades verbunden. Um den Nutzen der sensiblen Wärme des Synthesegases bewerten zu können, wurde der Wirkungsgrad $\eta_{\text{FPM,SYN+SW}}$ eingeführt, welcher die im Synthesegas enthaltene sensible Wärme \dot{Q}_{SYN} als Nutzen mitberücksichtigt.

$$\eta_{\text{FPM,SYN+SW}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{\text{u,H}_2} + \dot{n}_{\text{CO}} \cdot H_{\text{u,CO}} + \dot{Q}_{\text{SYN}}}{((\dot{n}_{\text{Diesel,ATR}} + \dot{n}_{\text{Diesel,HC-Brenner}}) \cdot H_{\text{u,Diesel}}) + \dot{Q}_{\text{SG}}} \quad \text{Gl. 12}$$

Aufgrund dessen, dass jeder Wärmeübertrager als treibende Kraft eine gewisse Temperaturdifferenz zwischen heißem und kaltem Fluid voraussetzt, um die Enthalpie des heißen Fluids auf das kalte Fluid zu übertragen, können in der Heat Cell die Abgase der Heat-Cell-Brenner ebenfalls nicht vollständig bis auf Umgebungstemperatur abgekühlt und somit die Enthalpie der Abgase nicht vollständig auf die Edukte übertragen werden. Um diese Verluste zu kompensieren, muss bei der Aufheizung der Eduktströme immer etwas mehr Diesel verbrannt werden als theoretisch notwendig wäre. Der Mehrverbrauch an Diesel hängt hierbei vom Wirkungsgrad der Heat Cell ab, welcher indirekt in die Wirkungsgrade Gl. 11 und Gl. 12 mit eingeht und bei den durchgeführten Simulationen mit $\eta_{\text{HC}}=92\%$ angenommen wurde. Um den realen Reformierungsprozess unabhängig vom Wirkungsgrad der Heat Cell besser bewer-

ten zu können, wurde ein weiterer Wirkungsgrad $\eta_{\text{FPM,SYN,Ent}}$ eingeführt, der als Aufwand anstelle der Brennstoffleistung der Heat-Cell-Brenner die in den Eduktströmen enthaltene Enthalpie berücksichtigt. Dieser ist wie folgt definiert:

$$\eta_{\text{FPM,SYN,Ent}} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2} \cdot H_{2,\text{H}_2} + \dot{n}_{\text{CO}} \cdot H_{\text{u,CO}} + \dot{Q}_{\text{SYN,SW+LW}}}{\dot{n}_{\text{Diesel,ATR}} \cdot H_{\text{u,Diesel}} + \dot{H}_{\text{Diesel}} + \dot{H}_{\text{Luft}} + \dot{H}_{\text{überh. Dampf}} + \dot{Q}_{\text{SG}}} \quad \text{Gl. 13}$$

\dot{H} bezeichnet hierbei die Enthalpieströme der jeweiligen Edukte und $\dot{Q}_{\text{SYN,SW+LW}}$ die sensible und latente Wärme des Synthesegases.

Für die stationäre Simulation des Fuel Processing Modules wurden die wichtigsten Kenngrößen der einzelnen Komponenten definiert sowie prozessrelevante Temperaturen und Drücke festgelegt. In folgender Tabelle 5 werden alle Komponenten mit ihrer Bezeichnung und Funktion dargestellt und erläutert.

Darüber hinaus stellt Abbildung 6 das umgesetzte FPM-Prozessfließbild in ASPEN PLUS 2006 dar. Dabei sind alle prozessrelevanten, einzuhaltenden Größen an den jeweiligen Positionen innerhalb des Systems grün dargestellt.

Tabelle 5: Komponentenübersicht des FPMs

Baugruppen	Funktion
Luftkompressor (K-101)	Verdichtung der Prozessluft
Brenner (BA-101, CF-101)	Aufheizung der Prozessströme in der Heat Cell
Brennergebläse (FA-101)	Bereitstellung der Verbrennungsluft für Brenner BA-101
Wärmeübertrager (CF-100)	Vorwärmung der Verbrennungsluft für Brenner BA-101
Wärmeübertrager (CC-100)	Überhitzen des Prozessdampfes
Wärmeübertrager (CC-102)	Vorwärmen der Prozessluft
Wärmeübertrager (CC-103)	Vorwärmen des Diesels
Mischer (X-103)	Mischung von Diesel und Dampf
Mischer und Verteiler (X-102)	Mischung und Verteilung von Diesel, Dampf und Luft über der Eintrittsfläche des Katalysators
Katalytischer Reformierungsreaktor (R-102)	Reformierung des Diesel-Dampf-Luft-Gemisches
Wärmeübertrager (E-102)	Abkühlung des schwefelhaltigen Synthesegases und Aufheizung des entschwefelten Synthesegases
Wärmeübertrager (E-103)	Weitere Abkühlung des schwefelhaltigen Synthesegases und Vorwärmung des Prozesswassers
Bypass (S102, M102)	Synthesegasaufteilung zur Regelung der Synthesegastemperatur am FCM-Eintritt
Bypass (S103, M103)	Synthesegasaufteilung zur Regelung der Synthesegastemperatur am Entschwefelungsreaktoreintritt
Entschwefelungsreaktor (R-103)	Entschwefelung des Synthesegasstromes

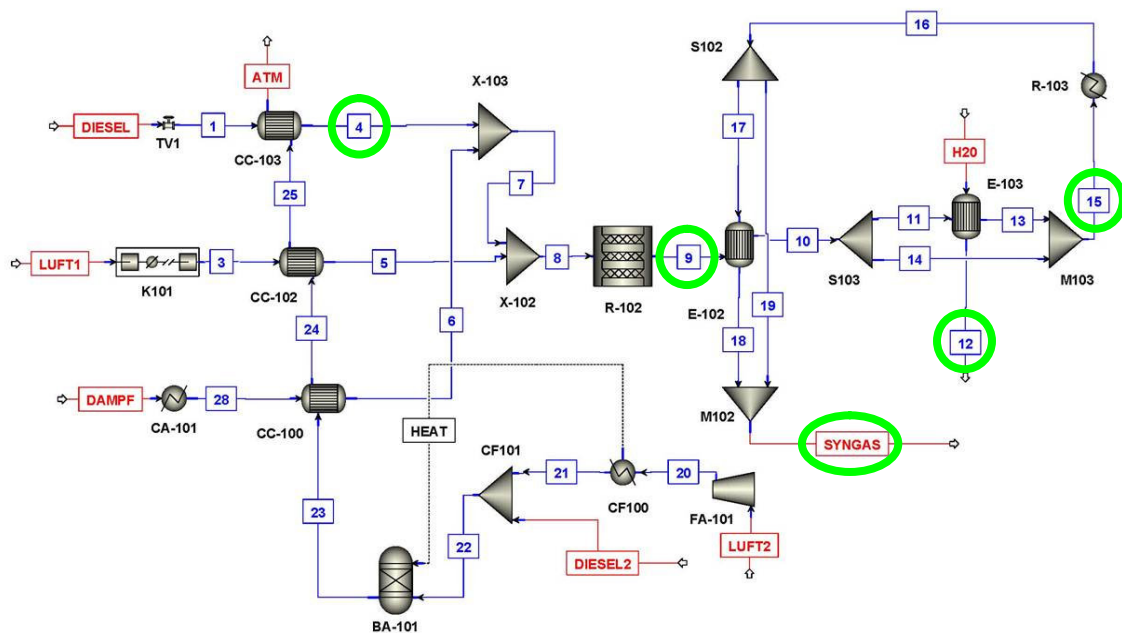


Abbildung 6: Umsetzung des FPM-Prozessfließbildes in ASPEN PLUS 2006

Folgende Tabelle gibt einen Überblick über die in Abbildung 6 markierten Restriktionen und deren Auswirkungen.

Tabelle 6: Überblick über thermodynamische Restriktionen des FPMs

Position	Temperatur	Auswirkung
4	$\leq 200\text{ °C}$	bei zu hoher Temperatur → Crackgefahr des Diesels
9	$< 900\text{ °C}$	bei zu hoher Temperatur → Zerstörung des Katalysators im Reformierungsreaktor
15	$= 320\text{ °C}$	optimale Entschwefelungstemperatur
SYNGAS	$= 625\text{ °C}$	geforderte Synthesegastemperatur der Brennstoffzelle

4.2 Prozessmodellierung

Bei dem im Prozess verwendeten Brennstoff handelt es sich um Diesel, der aus verschiedenen, größtenteils langkettigen Kohlenwasserstoffen besteht. Um die Modellierung der chemischen Reaktionen der autothermen Reformierung und die Berechnung der Systemzustände zu vereinfachen, wurde in der Simulation als Ersatzbrennstoff n-Dodecan ($C_{12}H_{26}$) verwendet. Dieser kann als gute Näherung für die chemische Zusammensetzung und den Heizwert von Diesel verwendet werden [88].

Bei der Auswahl des thermodynamischen Berechnungsmodells sollten die realen Eigenschaften und Zustände der Prozessmedien unter den gegebenen Bedingungen möglichst gut abgebildet werden. Für den vorliegenden Fall eines kohlenwasserstoffhaltigen Gases wird nach [89] die Verwendung des Peng-Robinson-Zustandsmodells empfohlen. Dementsprechend wurde für die Simulation die Methode PRMHV2 verwendet, die eine sehr gebräuchliche Modifikationsvariante des Peng-Robinson-Zustandsmodells darstellt [90]. Bei den Anlagenteilen, die nur Wasser oder Wasserdampf führen, kommt das ASPEN Standard-Wassermodell STEAM-TA zum Einsatz. Es basiert auf den Dampftabellen der American Society of Mechanical Engineering.

Aufgrund der Reibungsvorgänge beim Durchströmen der Anlagenkomponenten stellen sich Druckverluste über den gesamten Strömungsweg ein. Dabei bestimmen die stromabwärts liegenden Druckabfälle, welche absoluten Drücke in der Anlage herrschen und beeinflussen damit die druckabhängigen Stoffwerte der Fluide. Aufgrund dessen, dass die Druckabfälle im FPM nur als geringfügig einzuschätzen sind und somit der Einfluss auf die Stoffwerte nicht signifikant ist, konnten die Druckabfälle als konstante Größen definiert werden. Deshalb wurden die im Modell definierten Druckabfälle anhand von Erfahrungswerten festgelegt.

Zu den wichtigsten Blockmodellen gehören die Wärmeübertrager und der Brenner der Heat Cell, der katalytische Reformierungsreaktor, die Wärmeübertrager der ATR-Einheit und der Entschwefelungsreaktor. Die Berechnung der Ein- und Ausgangstemperaturen der Wärmeübertrager in der Heat Cell erfolgt jeweils über Energiebilanzen bei vorgegebenem Heat-Cell-Wirkungsgrad. Im Gegensatz dazu wurden die Ein- und Austrittstemperaturen der Wärmeübertrager in der ATR-Einheit über die Wärmeübertragerfläche und den Wärmedurchgang berechnet. Die Bestimmung dieser Größen wird in Kapitel 6.3 diskutiert. Ferner wurden in der Simulation keine Wärmeverluste für die Systemkomponenten angenommen. Lediglich für den Entschwefelungsreaktor wurde ein Temperaturabfall von 15 K angenommen, welcher auf Erfahrungswerten basiert.

Der Brenner zur Erwärmung der Prozessströme in der Heat Cell wurde als Gibbs-Reaktor umgesetzt. Der Gibbs-Reaktor berechnet hierbei das Gleichgewicht der chemischen Reaktion auf Basis der Minimierung der Gibb'schen Energie. Die Simulation des katalytischen Reformierungsreaktors erfolgte als Plug-Flow-Reaktor, dessen Kinetik am Institute of Chemical Technology Prague entwickelt [91] wurde (siehe Anhang 1).

4.3 Ergebnisse und Diskussion

Bei der stationären Simulation des FPMs wurden verschiedene Fälle mit unterschiedlichen O/C-Verhältnissen im Bereich 0,85-1,1 und S/C-Verhältnissen im Bereich 3,0-3,2 untersucht. Dabei erfolgte zum einen die Ermittlung der prozessrelevanten Temperaturen sowie die Synthesegaszusammensetzung und zum anderen die Bestimmung des Wirkungsgrades des FPMs. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Ergebnisse der untersuchten FPM-Betriebsfälle. Diese Ergebnisse konnten alle unter den in Kapitel 4.1 definierten Randbedingungen erzielt werden, allerdings wurden bei den Fällen 4, 8 und 12 am Reformeraustritt Temperaturen von über 900 °C erreicht. Bei solch hohen Reformeraustrittstemperaturen liegen die Temperaturen am Eintritt noch wesentlich höher, da in diesem Bereich die exotherme partielle Oxidation stattfindet. Diese hohen Temperaturen erfordern extrem hohe Wandstärken bzw. zusätzliche Kühleinrichtungen der Katalysatoreinhausung, da die Zeitstandsfestigkeiten hierbei sehr stark absinken. Eine Realisierung durch diese Anpassungen wäre zwar prinzipiell möglich, allerdings mit erheblichen Kosten verbunden bzw. müsste eine zusätzliche Schutzeinrichtung für die Kühlvorrichtung vorgesehen werden. Aufgrund der hohen Temperatur am Reformereintritt im Bereich 841 °C bis 847 °C mussten auch die Fälle 3, 7 und 11 als Auslegungsfall ausgeschlossen werden, da ebenfalls Temperaturen oberhalb von 900 °C am Eintritt zu erwarten sind.

Unbeachtet der bereits ausgeschlossenen Betriebsfälle ist zu erkennen, dass mit Abnahme des O/C-Verhältnisses der Wasserstoffgehalt im Synthesegas ansteigt und der Kohlenmonoxidgehalt sinkt. Der Grund hierfür liegt darin, dass am Reformeraustritt die Wasser-Gas-Shift Reaktion die dominierende Reaktion darstellt. Bei chemischem Gleichgewicht nach Gl. 14 [92] steigt mit abnehmender Reformeraustrittstemperatur T die Gleichgewichtskonstante K und somit auch das Verhältnis des Produktes von Wasserstoff- und Kohlendioxidkonzentration zum Produkt von Kohlenmonoxid- und Wasserdampfkonzentration.

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = e^{\frac{4276 \text{ K}}{T} - 3,961} \quad \text{Gl. 14}$$

Im Vergleich zum O/C-Verhältnis zeigt die Änderung des S/C-Verhältnisses keinen signifikanten Einfluss auf den Wasserstoff- und Kohlenmonoxidgehalt. Bezüglich des FPM-Wirkungsgrades ist zu erkennen, dass mit sinkendem O/C-Verhältnis der Stand-Alone-Wirkungsgrad steigt, wobei das S/C-Verhältnis ebenfalls wie beim Wasserstoff- und Kohlenmonoxidgehalt nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der höchste Stand-Alone-Wirkungsgrad wurde nach Gl. 11 mit 66,8 % in Fall 1 erreicht. Dies hängt zum einen mit dem hohen chemisch gebundenen Energiefluss des Synthesegasstromes zum anderen mit der niedrigen Brennerleistung der Heat Cell zusammen, welche für die Aufheizung der Eduktströme benötigt wird. Um bei der ersten Versuchsfahrt des FPMs sowohl einen hohen Wirkungsgrad als auch die Vermeidung von unvollständigen Kohlenstoffwasserstoffumwandlungen zu gewährleisten, wurde dennoch Fall 13 als Auslegungsbetriebsfall definiert. Der Wirkungsgrad des FPMs als Stand-Alone Unit nach Gl. 11 beträgt hierbei 66,17 %. Unter

Berücksichtigung der sensiblen Wärme des Synthesegases steigt der Wirkungsgrad $\eta_{\text{FPM, SYN+SW}}$ nach Gl. 12 sogar bis auf 85,75 % an. Die Hauptverluste von ~15 % liegen neben den Abgasverlusten der Heat Ceat vor allem in der latenten Wärme des Synthesegases. Die latente Wärme kann allerdings innerhalb des gesamten MCFC-Prozesses nicht mehr genutzt werden, da der Wasserdampfpartialdruck des Synthesegases durch die Beimischung von verbranntem Diesel vor Turbineneintritt soweit gesenkt wird, dass die Nutzung nur noch auf einem Temperaturniveau zwischen 50-60 °C erfolgen könnte.

Tabelle 7: Ergebnisse der untersuchten Betriebsfälle des FPMs

	Fall 1	Fall 2	Fall 3	Fall 4	Fall 5	Fall 6	Fall 7	Fall 8	Fall 9	Fall 10	Fall 11	Fall 12	Fall 13
O/C	0,85	0,90	1,00	1,10	0,85	0,90	1,00	1,10	0,85	0,90	1,00	1,10	0,86
S/C	3,00	3,00	3,00	3,00	3,10	3,10	3,10	3,10	3,20	3,20	3,20	3,20	3,10
Volumenanteil (trocken)													
H ₂ in Vol.-%	41%	40%	36%	33%	42%	40%	36%	33%	41%	40%	36%	33%	41%
CO in Vol.-%	9%	9%	10%	11%	9%	9%	10%	10%	8%	9%	10%	10%	9%
Temperatur am Katalysatoraustritt	727 °C	768 °C	847 °C	924 °C	725 °C	766 °C	844 °C	920 °C	724 °C	764 °C	841 °C	915 °C	732 °C
Chemische Leistung Diesel	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW	569 kW
Chemische Leistung Synthesegas	524 kW	514 kW	493 kW	471 kW	524 kW	513 kW	492 kW	471 kW	516 kW	513 kW	492 kW	470 kW	522 kW
Sensible Wärme Synthesegas	152 kW	163 kW	186 kW	212 kW	153 kW	165 kW	189 kW	214 kW	157 kW	168 kW	192 kW	218 kW	155 kW
Heat Cell Brennerleistung	76 kW	78 kW	81 kW	84 kW	78 kW	79 kW	82 kW	86 kW	79 kW	81 kW	84 kW	87 kW	78 kW
Dampferzeugerleistung	139 kW	139 kW	139 kW	139 kW	144 kW	144 kW	144 kW	144 kW	149 kW	149 kW	149 kW	149 kW	142 kW
FPM Wirkungsgrad SYN	66,80%	65,32%	62,37%	59,38%	66,23%	64,80%	61,91%	58,92%	64,78%	64,21%	61,33%	58,37%	66,17%
FPM Wirkungsgrad SYN+SW	86,22%	86,05%	85,91%	86,17%	85,55%	85,61%	85,66%	85,76%	84,45%	85,22%	85,27%	85,46%	85,75%

4.4 Systemverhalten des FPMs bei realem Nenn- und Teillastbetrieb

Wie in Kapitel 4.3 beschrieben, wurde für den FPM-Betrieb das O/C-Verhältnis von 0,86 und das S/C-Verhältnis von 3,1 festgelegt. Diese Stoffstromverhältnisse sind das Ergebnis des optimierten Nennlastbetriebspunktes unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich der reale Betrieb von den Simulationsannahmen im Wesentlichen durch:

- Ø Wärmeverluste
- Ø Reale Druckverluste durch Systemkomponenten
- Ø Nicht Erreichen des chemischen Gleichgewichtszustandes durch unvollständige Eduktvermischung oder ungleichmäßiger Katalysatoreintritt der Edukte
- Ø Beeinträchtigung des Wärmeübertragungsverhaltens der Wärmeübertrager durch Ablagerungen

Ferner muss berücksichtigt werden, dass die ATR-Einheit-Wärmeübertrager für den Volllastbetrieb ausgelegt wurden und sich somit die Wärmeübertragungseigenschaften im Teillastbetrieb ändern. Bei einem Teillastbetrieb von 50 % halbieren sich die Volumenströme, wohingegen der Wärmedurchgangskoeffizient beim Wärmeübertrager E-102 lediglich um ca. 9,5 % abfällt und die Wärmeübertragungsfläche konstant bleibt. Durch diesen Betrieb würde die Temperatur des Heizmediums die geforderte Austrittstemperatur unterschreiten, wohingegen die Austrittstemperatur des Kühlmediums die geforderte Betriebstemperatur überschreitet. Um diesem Verhalten entgegenzuwirken, und somit bei Teillastbetrieb alle kritischen Temperaturen des Prozesses einhalten zu können, wurden Wärmeübertragerbypässe vorgesehen, welche durch Mischung der Wärmeübertragerein- und austrittsströme konstante Betriebstemperaturen gewährleisten.

Neben den Wärmeübertragern der ATR-Einheit müssen die Austrittstemperaturen der Heat Cell bei Teillastbetrieb ebenfalls konstant gehalten werden. Insbesondere Diesel darf bei der Aufheizung eine Temperatur von 200 °C nicht übersteigen, um ein Cracken von Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Deshalb wurde bei der Realisierung eine Dieselerückführung vorgesehen, welche mehr Diesel durch die Heat Cell leitet als für den Prozess notwendig ist (in Abbildung 4 nicht dargestellt). Nach der Durchströmung der Heat Cell wird der Diesel gefiltert und ein Teil des Diesels mittels eines 3-2-Wegeventils zum Prozess geleitet. Der überschüssige Teil fließt zurück zum Dieseltank. Vor Tankeintritt wird der Brennstoff mittels Plattenwärmeübertrager auf unter 55 °C abgekühlt, um dadurch den Flammpunkt des Diesels [60] zu unterschreiten. Die abgeführte Wärme wird an einen wasserbetriebenen Kühlkreislauf abgegeben.

5 Untersuchung des Regelverhaltens der ATR-Einheit bei Teillast

Innerhalb dieses Kapitels wird das Regelverhalten der ATR-Einheit bei Lastwechsel untersucht. Hierbei wird insbesondere die Bypassregelung der beiden Wärmeübertrager E-102 und E-103 näher betrachtet, welche zur Einhaltung der Betriebstemperaturen am Entschwefelungsreaktoreintritt ($320\text{ }^{\circ}\text{C}$) und am FPM-Austritt ($625\text{ }^{\circ}\text{C}$) dienen. Ziel ist es, die prinzipielle Regelbarkeit der in Kapitel 6 beschriebenen Reformierungssystem-Umsetzung zu evaluieren.

5.1 Modifikation des stationären Prozessmodells für die dynamische Simulation

Für die Durchführung der dynamischen Simulation mussten im Vergleich zur stationären Simulation geringe Modifikationen durchgeführt und zusätzliche Parameter implementiert werden. Mit Hilfe des nachfolgenden Fließbilds und Tabelle 8 werden diese Änderungen detailliert erläutert.

Im Vergleich zur stationären Simulation wurde der Reformer im dynamischen Fall als Gibbs-Gleichgewichtsreaktor simuliert. Diese Vereinfachung wurde getroffen, da bei der dynamischen Simulation die genaue Zusammensetzung des Synthesegases eine untergeordnete Rolle spielt und sich durch die Änderung des Modells die Berechnungszeit signifikant herabsetzen lässt.

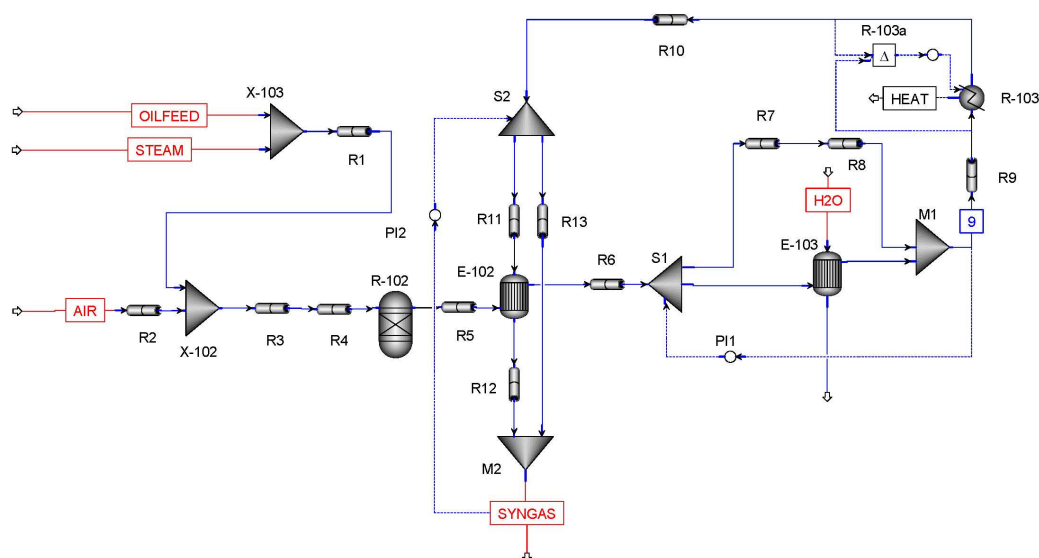


Abbildung 7: Dynamisches Fließbild der ATR-Einheit in ASPEN Dynamics 2006

Tabelle 8: Komponentenübersicht des dynamischen Fließbildes der ATR-Einheit

Baugruppe	Funktion
Mischer (X-103)	Mischung von Diesel und Dampf
Mischer und Verteiler (X-102)	Mischung und Verteilung von Diesel, Dampf und Luft über der Eintrittsfläche des Katalysators
Katalytischer Reformierungsreaktor (R-102)	Reformierung des Diesel-Dampf-Luft-Gemisches
Wärmeübertrager (E-102)	Abkühlung des schwefelhaltigen Synthesegases und Aufheizung des entschwefelten Synthesegases
Wärmeübertrager (E-103)	Weitere Abkühlung des schwefelhaltigen Synthesegases und Vorwärmung des Prozesswassers
Bypass (S2, M2)	Synthesegasaufteilung zur Regelung der Synthesegastemperatur am FCM-Eintritt
Bypass (S1, M1)	Synthesegasaufteilung zur Regelung der Synthesegastemperatur am Entschwefelungsreaktoreintritt
PI2	PI-Regler für Regelung der Synthesegastemperatur am Entschwefelungsreaktoreintritt
PI1	PI-Regler für Regelung der Synthesegastemperatur am FCM-Eintritt
Entschwefelungsreaktor (R-103)	Entschwefelung des Sythesegasstromes

Die Abweichungen beider Reaktor-Modell-Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Wie daraus ersichtlich weicht die Synthesegaszusammensetzung der verschiedenen Modelle nur geringfügig voneinander ab und kann genauso wie der Temperaturunterschied des Synthesegases am Reaktoraustritt von ca. 11 K vernachlässigt werden.

Neben der Änderung des Reformiermodells musste auch das Modell des ZnO-Bettes leicht abgeändert werden. Da aufgrund von praktischen Erfahrungen der Temperaturabfall des ZnO-Bettes 15 K beträgt, wurde in der dynamischen Simulation dieser Temperaturabfall durch den Komparator R103a realisiert, welcher die Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt des Blockes R-103 bildet.

Tabelle 9: Vergleich Synthesegaszusammensetzung Plug-Flow-Reaktor mit Gibbs-Gleichgewichtsreaktor

	Plug-Flow-Reaktor mit Reaktionskinetik	Gibbs-Gleichgewichtsreaktor
Austrittstemperatur in °C	732,7	743,9
Synthesegaszusammensetzung in Vol.-%		
H ₂ O	34,20	34,27
H ₂	27,07	26,89
CO	5,73	5,41
CO ₂	9,04	9,25
O ₂	0,00	0,00
N ₂	23,95	24,03
C ₁₂ H ₂₆	0,00	0,00
CH ₄	0,00	0,15

Neben der Modifikation des Reformierungs- und Entschwefelungsreaktors wurden zusätzliche Größen wie Volumina, Durchmesser und Massen der einzelnen Komponenten und Rohrleitungen sowie die entsprechenden mittlere spezifischen Wärmekapazitäten im Modell integriert, da diese die Dynamik des Systems im Wesentlichen beeinflussen. Die verwendeten mittleren spezifischen Wärmekapazitäten von Stahl und ZnO zeigt Tabelle 10. Die dazugehörigen Massen der ATR-Komponenten zeigt Tabelle 11 (vgl. Abbildung 7).

Tabelle 10: Mittlere spezifische Wärmekapazitäten von ATR-Werkstoffen

Werkstoff	Mittlere spezifische Wärmekapazität
Stahl	500 J/(kg*K)
Zinkoxid	600 J/(kg*K)

Tabelle 11: Massen der ATR-Komponenten (vgl. Abbildung 7)

Bezeichnung	Masse
R1	10,6 kg
R2	13,3 kg
R3	4,4 kg
R4	7,8 kg
R5	7,8 kg
R6	29,4 kg
R7	28,5 kg
R8	10,4 kg
R9	18,9 kg
R10	15,2 kg
R11	10,8 kg
R12	30,1 kg
R13	3,3 kg
E-102	355,4 kg
E-103	39,6 kg

Für die Modellierung der thermischen Trägheit der Rohre R1-R13 wurden die nachfolgenden Massen- und Energieerhaltungsgleichungen (Gl. 15 und Gl. 16) herangezogen. Die Erhaltungsgleichungen bilanzieren für jedes Rohr die zu- und abgeführten Massen- bzw. Energieströme eines Kontrollvolumens, welches durch die innere Mantelfläche des Rohres sowie die kreisförmige Querschnittsfläche A_Q am Rohrein- und Rohraustritts begrenzt wird (siehe Abbildung 8). Die Zustandsänderung des Synthesegases im Kontrollvolumen wurde bei diesem Modell als isochor betrachtet.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{1}{A_Q} \cdot \frac{\partial \dot{n}_i}{\partial z} = 0 \quad \text{Gl. 15}$$

$$\frac{\partial E_v}{\partial t} + \frac{1}{A_Q} \cdot \frac{\partial (\dot{n} \cdot H)}{\partial z} - \frac{4}{d_i} \cdot \dot{Q}_{\text{flux}} = 0 \quad (\text{für } V = \text{konstant}) \quad \text{Gl. 16}$$

\dot{n}_i bezeichnet hierbei die molare Flussrate der Komponente i des Synthesegases, die durch die Querschnittsfläche am Rohreintritt in das Kontrollvolumen einströmt bzw. die durch die Querschnittsfläche am Rohraustritt aus dem Kontrollvolumen ausströmt. C_i bezeichnet die molare Konzentration der Komponente i des Synthesegases, d den Rohrinne Durchmesser, z Länge des Rohres, t die Zeit, E_v die spezifische innere Energie des Synthesegases pro Volumen, H die molare Enthalpie des Synthesegasstromes und \dot{Q}_{flux} die Wärmestromdichte vom Fluid zur Rohrwand. Die Wärmestromdichte bezieht sich hierbei auf die innere Mantelfläche des Rohres.

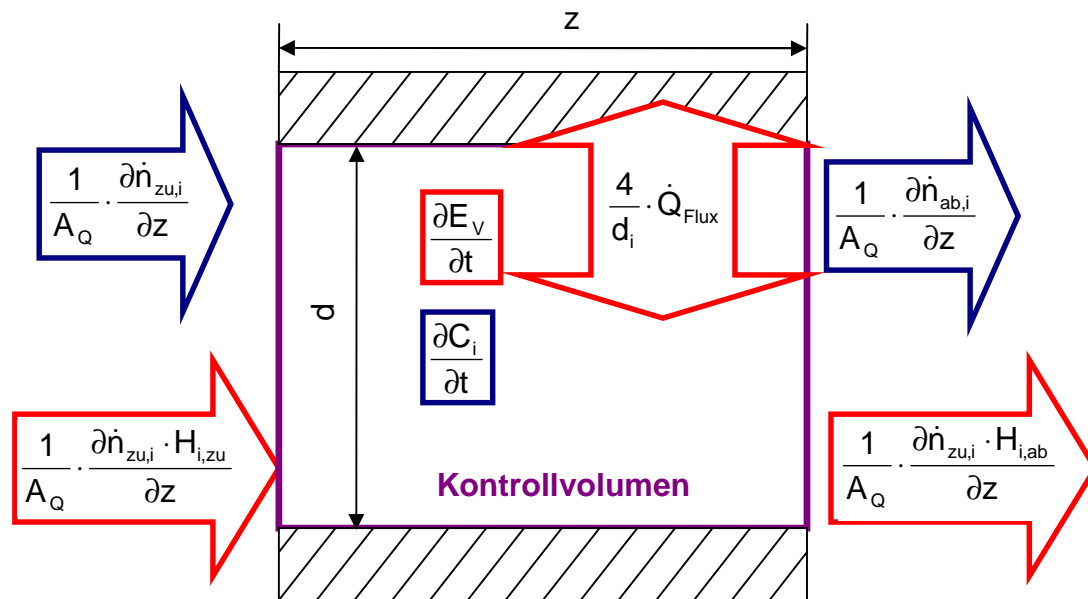


Abbildung 8: Massen – und Energiebilanz für Kontrollvolumen im Rohr

Aufgrund dessen, dass die beiden Wärmeübertrager zu den Komponenten der ATR-Einheit zählen, welche die höchsten Massen aufweisen, und somit

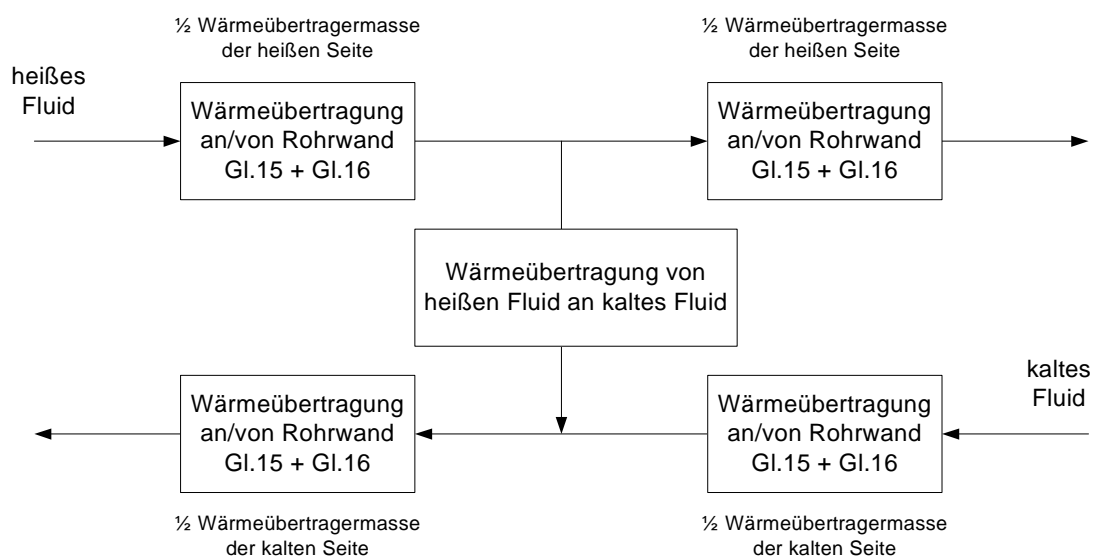


Abbildung 9: Schema zur Wärmeübertragermodellierung bei dynamischer Prozesssimulation

entscheidend zur thermischen Trägheit beitragen, wurden diese nach folgendem Schema modelliert. Hierbei wurden alle wärmespeichernden Bauteile des Wärmeübertragers (Rohre, Mantel, Umlenkbleche,..) jeweils der „heißen“ oder „kalten“ Seite des Wärmeübertragers zugeordnet. Die Modellierung der thermischen Trägheit erfolgte ebenfalls wie bei der Wärmeübertragung vom Fluid an die Rohrwand (von der Rohrwand an das Fluid) jeweils mit der halben Masse der jeweiligen Wärmeübertragerseite durch Gl. 15 und Gl. 16. Die Wärmeübertragung des heißen Fluids an das kalte Fluid konnte dadurch nach der ersten Wärmeübertragungsstufe des Fluids an die halbe Wärmeübertragermasse (der halben Wärmeübertragermasse an das Fluid) der jeweiligen Seite abgebildet werden.

Ferner wurde bei der Wärmeübertragermodellierung der Wärmedurchgangskoeffizient des Wärmeübertragers E-102 als konstante Größe definiert, da sich dieser wie bereits in Kapitel 4.4 beschrieben bei Teillast nicht signifikant ändert. Im Gegensatz dazu fällt der Wärmedurchgangskoeffizient des Wärmeübertragers E-103 bei Teillast in Abhängigkeit vom Synthesegasstrom sehr stark ab. Dieses Verhalten kommt dadurch zustande, dass sich die Reynoldszahl Re in den Rohren des Wärmeübertrager-Rohrbündels E-103 im Bereich von 50 %- bis 100 %-Betriebslast zwischen 2760 und 5500 bewegt. Dieser Reynoldszahlenbereich liegt innerhalb des Übergangsbereiches zwischen laminaren und voll ausgebildeten turbulenten Rohrströmungen und ist nach [81] zwischen 2300 und 10.000 definiert. Die für diesen Bereich gültige Nusselt-Zahl wird durch Gl. 17 beschrieben.

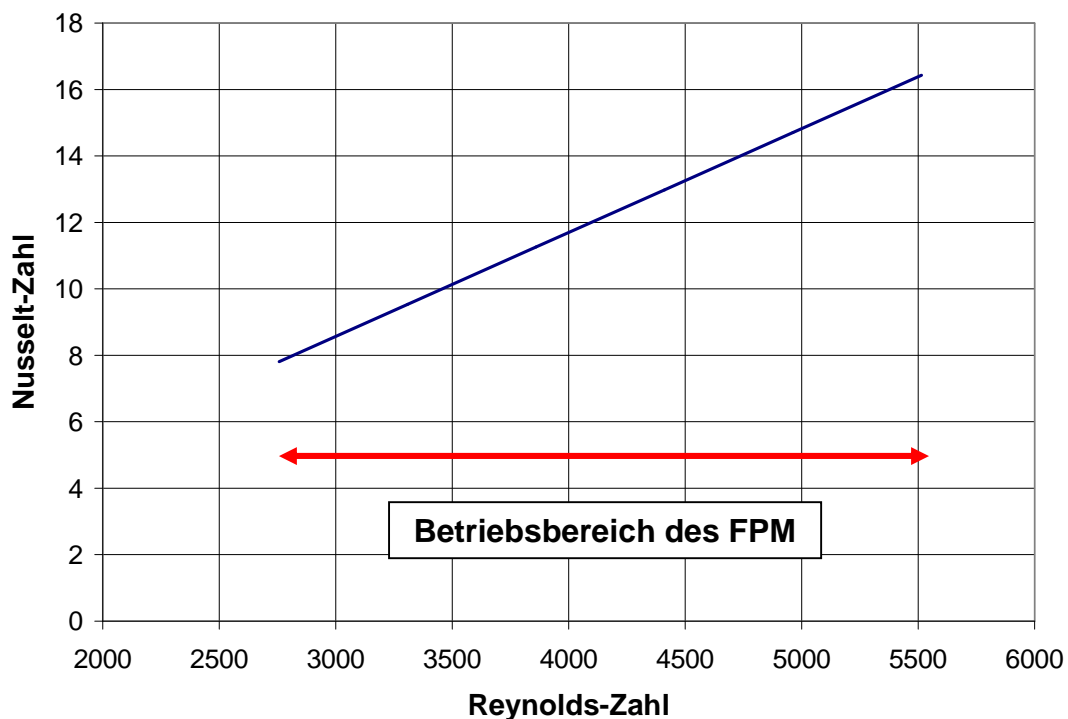


Abbildung 10: Abhängigkeit der Nusselt-Zahl von der Reynolds-Zahl im Rohrraum des Wärmeübertragers E-103 im Bereich 50 %- bis 100 %-Betriebslast

$$Nu_m = (1 - \gamma) \cdot Nu_{m,L,2300} + \gamma \cdot Nu_{m,T,10^4}$$

Gl. 17

Nu_m steht hierbei für die mittlere Nusselt-Zahl, welche sich aus der laminaren Nusselt-Zahl $Nu_{m,L,2300}$ und der turbulenten Nusselt-Zahl $Nu_{m,T,10^4}$ zusammensetzt. Das zeitlich wechselnde Auftreten von laminarer und turbulenter Strömung wird durch den Intermittenzfaktor γ beschrieben.

$$\gamma = \frac{Re - 2300}{10^4 - 2300} \quad \text{Gl. 18}$$

Aus Gl. 18 ergibt sich eine Abhängigkeit der mittleren Nusselt-Zahl von der Reynolds-Zahl, die in Abbildung 10 veranschaulicht ist. Wie daraus zu erkennen ist, nimmt die mittlere Nusselt-Zahl mit abnehmender Reynolds-Zahl ab, was dazu führt, dass auch der Wärmeübergangskoeffizient α_i in den Rohren des Rohrbündels nach Gl. 19 und somit auch der Wärmedurchgangskoeffizient k des Wärmeübertragers E-103 nach Gl. 20 abnimmt.

$$\alpha_i = \frac{Nu_m \cdot \lambda_{SYN}}{d_i} \quad \text{Gl. 19}$$

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_i} \cdot \frac{d_a}{d_i} + \frac{\ln\left(\frac{d_a}{d_i}\right) \cdot d_a}{\lambda_{St}} + \frac{1}{\alpha_a}} \quad \text{Gl. 20}$$

λ_{Syn} bezeichnet hierbei die Wärmeleitfähigkeit des Synthesegases, d_a den Rohraußendurchmesser, λ_{St} die Wärmeleitfähigkeit des Rohres und α_a den Wärmeübergangskoeffizienten auf der Rohraußenseite.

5.2 Integration der Bypassregler

Zur Einhaltung der wichtigsten Prozesstemperaturen besitzen die Wärmeübertrager der ATR-Einheit variable Bypässe. Der um den Wärmeübertrager E-103 geführte Synthesegasbypass wird durch einen PI-Regler so geregelt, dass die Temperatur vor dem Entschwefelungsreaktor, durch Mischung des Synthesegasbypassstroms mit dem abgekühlten Synthesegasstrom des Wärmeübertragers E-103, 320 °C erreicht. Der zweite Bypass um den Wärmeübertrager E-102 dient zur Einstellung der geforderten Synthesegasaustrittstemperatur von 625 °C.

Die erforderliche Bypassrate ist dabei als Quotient des Bypassmassenstroms bezogen auf den gesamten Massenstrom definiert. Im dynamischen Prozessmodell werden die benötigten Bypassraten durch PI-Regler eingestellt. Die Differentialgleichung dieses Reglers wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$y(t) = K_R \left(x_w(t) + \frac{1}{T_N} \int x_w(t) \cdot dt \right) \quad \text{Gl. 21}$$

Dabei stellt $y(t)$ die Stellgröße, $x_w(t)$ die Regelabweichung, K_R die Proportionalverstärkung und T_N die Nachstellzeit dar. Die Integration der beiden Regelkreise in das Prozessmodell erfolgt wie in Tabelle 12 dargestellt (vgl. auch Abbildung 7). Es wird angenommen, dass bei vollständiger Öffnung des Bypassventils maximal 95 % des Gesamtmassenstroms den Bypass durchströmt. Bei geschlossenem Ventil kommt es nach erster Schätzung zu einem Leckagestrom von 2 % des gesamten Massenstroms.

Tabelle 12: Regelkreis des dynamischen ATR-Einheit-Modells

	Regelkreis E-102	Regelkreis E-103
Bezeichnung des Reglers	PI2	PI1
Führungsgröße	Temperatur SYNGAS	Temperatur Strom 9
Sollwert	625 °C	320 °C
Stellgröße	Bypassrate in kg/kg _{gesamt}	Bypassrate in kg/kg _{gesamt}
Maximaler Stellwert	0,95	0,95
Minimaler Stellwert	0,02	0,02

Die Bestimmung der optimalen Reglerparameter erfolgte im Modell durch Analyse der Reglerstrecke, die aus den Komponenten und Bauteilen zwischen Stell- und Messglied besteht. Zur Erfassung des Streckenverhaltens diente dabei ein Stellgrößensprung, der die Bypassrate um 5 % anhebt. Durch Auswerten der Antwortverläufe konnten mittels der Methode von Ziegler und Nichols [93] die optimalen Reglerparameter gefunden werden.

5.3 Ergebnisse und Diskussion der dynamischen Prozesssimulation

Die lastabhängige Anpassung der im Synthesegas enthaltenen Brennstoffleistung erfolgt durch Verringerung oder Vergrößerung der Prozesseingangsströme unter Einhaltung der vorgegebenen O/C und S/C-Verhältnisse. Dabei ist zu beachten, dass der Reformierungsprozess hochempfindlich auf Schwankungen der Prozessgaszusammensetzung reagiert. Hohe O/C-Raten bewirken die Zunahme der Reaktionstemperatur. Sie erhöhen die Materialbelastung und können zur Zerstörung des Katalysatorträgermaterials führen. Zu kleine S/C-Verhältnisse verstärken die Verkokungsneigung des Katalysators und müssen ebenso gemieden werden. Um diese Gefahren im realen Betrieb zu vermeiden, kann die Laständerung entweder durch langsame Rampen oder durch kleine Sprünge erfolgen. Hierbei erfolgt die Lasterhöhung zuerst durch Erhöhung des Wasserdampfstroms, dann des Dieselstroms und zuletzt des Luftstroms. Lastverminderungen erfolgen in umgekehrter Reihenfolge. In der Simulation wurde der Lastwechsel von 50 % auf 100 % der Ausleistungsleistung untersucht. Dies erfolgte vereinfacht durch eine Rampe, welche den Synthesegasstrom innerhalb von 15 Minuten auf den Volllastwert anhebt (siehe Abbildung 11). Das O/C- und S/C-Verhältnis blieb währenddessen konstant. Der Kühlwassermassenstrom H_2O blieb unverändert bei 3000 kg/h. Abbildung 11 zeigt den Zeitverlauf der Bypassraten E-102 und E-103, die FPM-Austrittstemperatur, die Eintrittstemperatur des Entschwefelungsreaktors,

Tabelle 13: Rampen zu Anhebung (Absenkung) der Prozessströme bei Lastwechsel

	Beginn t = 15 min	Ende t = 30 min
Dieselmassenstrom	24,1 kg/h (48,2 kg/h)	48,2 kg/h (24,1 kg/h)
Wasserdampfmassestrom	93,8 kg/h (187,6 kg/h)	187,6 kg/h (93,8 kg/h)
Luftmassestrom	100,6 kg/h (201,3 kg/h)	201,3 kg/h (100,6 kg/h)

die Austrittstemperatur des heißen Synthesegases aus dem Wärmeübertrager E-102 und den Synthesegasmassenstrom bei einem Lastwechsel von 50 % auf 100 %. Wie daraus zu erkennen ist, wird bei 50 %-Betriebslast 26 % des Synthesegasmassenstromes um den Wärmeübertrager E-102 und 41 % des Synthesegasmassenstromes um den Wärmeübertrager E-103 geleitet. Nach 15 min wird der Massestrom innerhalb von 15 min auf 100 % Betriebslast angehoben. Hierbei wird die Bypassrate des Wärmeübertragers E-102 durch den Regler PI2 von 26 % auf 14 % gesenkt. Im Vergleich dazu bleibt die Bypassrate des Wärmeübertragers E-103 fast annähernd konstant. Dies hängt damit zusammen, dass durch den sich halbierenden Synthesegasmassenstrom auch der Wärmedurchgangskoeffizient annähernd halbiert und somit die Bypassrate annähernd gleich bleibt. Lediglich im Zeitraum von 15 min bis 30 min wird die Bypassrate des Reglers PI1 geringfügig gesenkt und im Zeitraum von 30 min bis 77 min wieder angehoben. Dies liegt darin begründet, dass im ersten Zeitraum die Temperatur des heißen Synthesegases am Austritt des Wärmeübertragers E-102 um ~5 K ansteigt und im zweiten Zeitraum wieder abfällt. Dieses Verhalten ist auf die hohe Masse des Wärmeübertragers zurückzuführen, welcher mit ~355 kg eine hohe Trägheit aufweist.

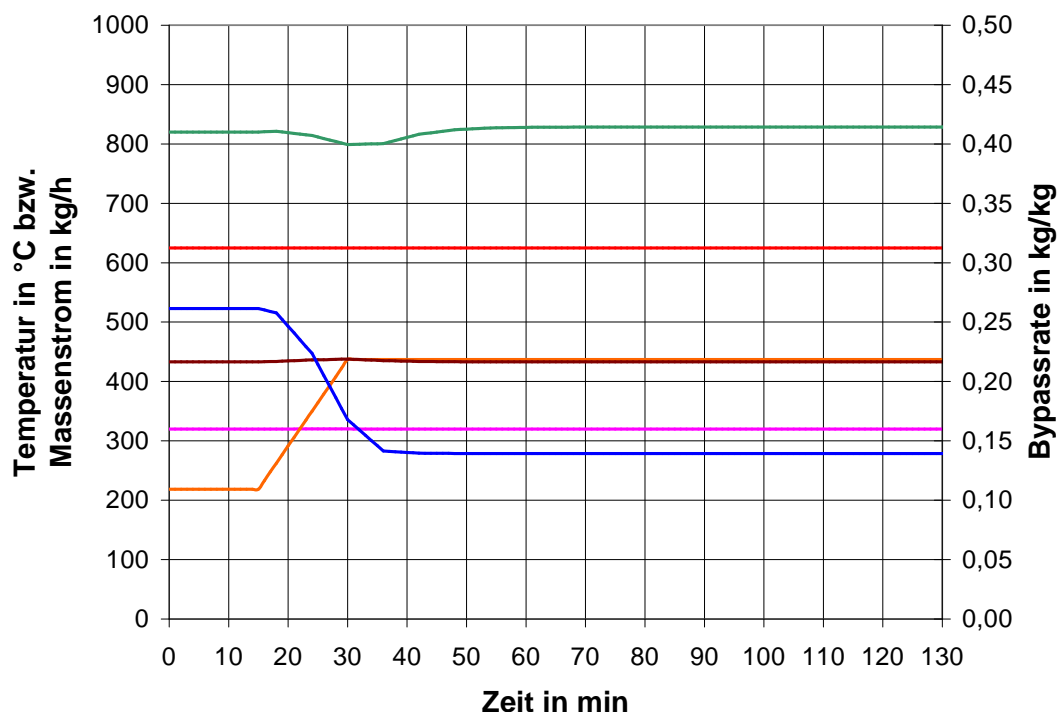


Abbildung 11: Bypassraten E-102 (blau) und E-103 (grün), FPM-Austrittstemperatur (rot), Eintrittstemperatur des Entschwefelungsreaktors (pink), Austrittstemperatur des heißen Synthesegases aus dem Wärmeübertrager E-102 (braun) und Synthesegasmassenstrom (orange) bei Lastwechsel von 50 % auf 100 %

50 min nach dem Beginn des Lastwechsels hat das System wieder einen stationären Zustand erreicht.

In Abbildung 12 ist der Zeitverlauf aller wichtigen Kenngrößen bei einem Lastwechsel von 100 % auf 50 % dargestellt. Bei diesem Lastwechsel ist ein inverses Systemverhalten zu erkennen wie beim Lastanstieg um 50 %. Durch die Erhöhung der Bypassrate des Wärmeübertragers E-102 und dessen große Trägheit sinkt die Austrittstemperatur des heißen Synthesegases im Zeitraum von 15 min bis 30 min um ~5 K ab und steigt anschließend um den gleichen Betrag bis zur Minute 124 wieder an. Durch diesen Temperaturanstieg wird wie auch beim Lastanstieg, durch eine Anpassung der Bypassrate des Wärmeübertragers E-103, die Temperatur am Eintritt des Entschwefelungsreaktors konstant gehalten. Allerdings werden im Vergleich zum zuvor beschriebenen Lastanstieg 60 min nach Beginn des Lastwechsels benötigt, bis sich das System wieder im stationären Zustand befindet. Hintergrund dieses langen Zeitraums ist der abnehmende Wärmekapazitätsstrom, welcher durch die Abnahme des Synthesegasmassenstroms nicht mehr in der Lage ist, die gleiche Wärme wie bei Volllast zu transportieren.

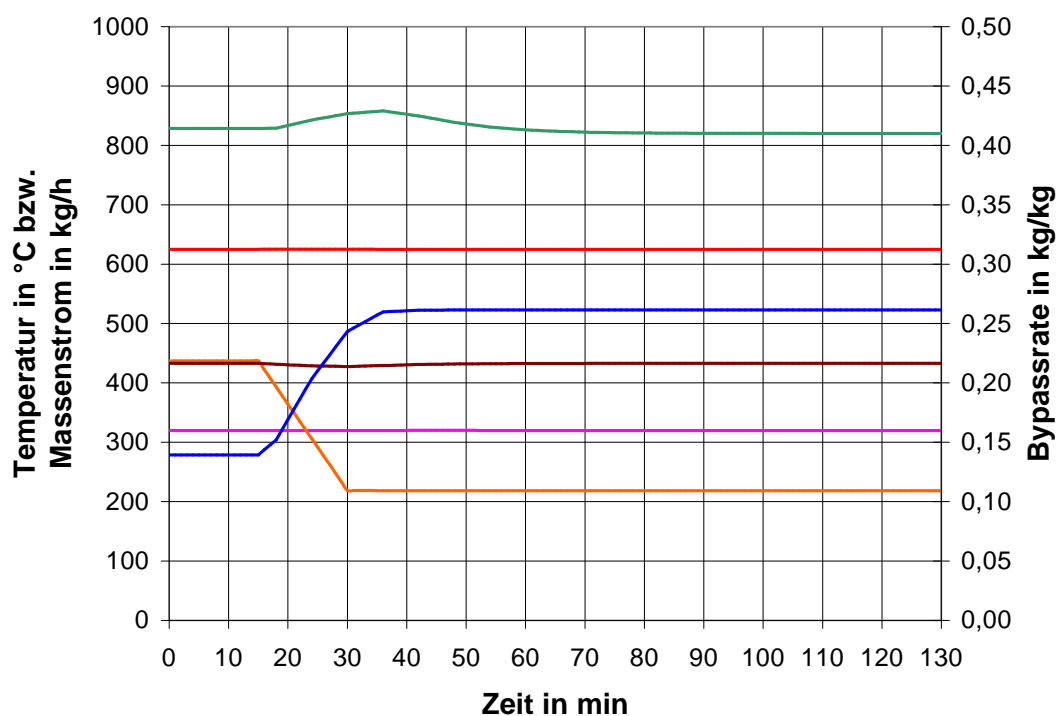


Abbildung 12: Bypassraten E-102 (blau) und E-103 (grün), FPM-Austrittstemperatur (rot), Eintrittstemperatur des Entschwefelungsreaktor (pink), Austrittstemperatur des heißen Synthesegases aus dem Wärmeübertrager E-102 (braun) und Synthesegasmassestrom (orange) bei Lastwechsel von 100 % auf 50 %

5.4 Bewertung der Ergebnisse der dynamischen Simulation und Fehlerbetrachtung

Die untersuchten dynamischen Prozesssimulationen stellen das komplexe Zusammenwirken der einzelnen FPM-Komponenten dar und bestätigten das erwartete Anlagenverhalten. Dennoch ist damit zu rechnen, dass die bei der Modellierung getroffenen Vereinfachungen und Annahmen im realen Betrieb der ATR-Einheit zu Abweichungen führen.

Neben der vereinfachten Betrachtung des Entschwefelungsreaktors als Hohlzylinder wurden wärmespeichernde Bauteile, die nicht in direktem Kontakt mit den strömenden Fluiden stehen, wie beispielweise Konsolen und Befestigungselemente, vernachlässigt. Diese vergrößern jedoch die thermische Trägheit der Anlage, sodass mit längeren Aufheizzeiten zu rechnen ist.

Weiterhin wurden im Modell alle Druckverluste als statisch angenommen, obwohl die realen Drücke und damit auch die druckabhängigen thermodynamischen Stoffwerte sich geschwindigkeitsabhängig ändern. Diese Vereinfachung konnte getroffen werden, weil die Komponenten der ATR-Einheit nur geringfügige Druckverluste bis 100 mbar aufweisen und sich die druckabhängigen Stoffwerte innerhalb der ATR-Einheit somit nur geringfügig ändern.

Die autotherme Reformierung wurde im dynamischen Modell vereinfacht durch einen Gibbs-Gleichgewichtsreaktor bestimmt, welcher im Vergleich zum Plug-Flow-Reaktor im Auslegungsfall nur geringfügige Abweichungen zeigte. Insbesondere beim Teillastbetrieb ist davon auszugehen, dass sich diese Abweichungen noch verringern, da die niedrigere Raumgeschwindigkeit im Reformier den Gleichgewichtszustand begünstigt.

Schließlich ist hinsichtlich der Regelkreise im realen Betrieb mit Messungenauigkeiten, Signalrauschen und längeren Ansprechzeiten von Stellgliedern zu rechnen. Insbesondere die exakte Temperaturmessung nach der Synthesegasmischungsstelle zwischen Wärmeübertrager E-103 und dem Entschwefelungsreaktor stellt, aufgrund des kurzen Mischungsweges, eine Herausforderung dar. Da diese Faktoren bei der Simulation nicht berücksichtigt wurden, sind schlechtere Regelgüten zu erwarten.

6 Entwicklung der Autothermen-Reformer-Einheit inklusive Entschwefelung und Synthesegaskonditionierung

Dieses Kapitel beschreibt die konstruktive Entwicklung der ATR-Einheit, welche als Kernkomponente eines Fuel Processing Modules getestet und charakterisiert wurde. Für die Umsetzung wurde zunächst eine Vielzahl sicherheitsrelevanter Randbedingungen betrachtet, welche bei der konstruktiven Ausführung berücksichtigt werden mussten. Durch diese Restriktionen wurde ein Konzept erarbeitet, welches nachfolgend durch die Entwicklung der einzelnen Teilkomponenten weiter präzisiert wurde. Die Entwicklung der Teilkomponenten umfasst hierbei:

- Ø Dimensionierung der ATR-Wärmeübertrager
- Ø Konstruktive Entwicklung des Stoffstromverteilers mittels numerischer Simulation
- Ø Konstruktive Entwicklung eines Bypassmischers
- Ø Umsetzung der Gesamtkonstruktion

6.1 Allgemeine und konstruktive Randbedingungen

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines dieselbetriebenen Reformierungssystems, welches in der Leistungsklasse von 500 kW bislang noch nie unter realen Bedingungen erfolgreich betrieben werden konnte. Im Europäischen Forschungsvorhaben MC-WAP ergab sich allerdings die Möglichkeit ein solches System als Hauptkomponente in ein Fuel Processing Module einzubetten und zu testen. Da der Betrieb hierbei auf einem Schiff erfolgen sollte, mussten bei der Umsetzung sämtliche sicherheitsrelevante Restriktionen beachtet werden. Als Referenz für die Entwicklung des Reformierungssystems diente eine Reformieranlage, welche innerhalb des Projektes „MCFC Naval Generator“ entwickelt wurde. Die wesentlichen Unterschiede dieser Anlage im Vergleich zur MC-WAP-Anlage sind:

- Ø Diesel wurde durch eine Destillationskolonne in schwere und leichte Kohlenwasserstoffe getrennt (schwere Kohlenwasserstoffe für Brenner, leichte Kohlenwasserstoffe für Prozess)
- Ø Zusätzliche Flüssigentschwefelung des Diesels zwischen Heat Cell und Dampf-Diesel-Mischer, da eingesetzter Diesel (Nato F76) einen Schwefelgehalt von bis zu 0,2 % aufweist
- Ø Mischer für Mischung des Dampf-Diesel-Gemisches mit Luft vor Reformereintritt
- Ø Kein Bypass um Gas-Gas-Wärmeübertrager E-102

Beim Betrieb dieser Anlage traten eine Vielzahl kritischer Probleme auf, die bei der maritimen Konstruktion ausgeschlossen werden mussten. Einen Überblick über die problembehafteten Bauteile gibt Tabelle 14.

Tabelle 14: Nachteile diverser Bauteile der Referenzanlage [94]

Bauteile	Nachteile
ATR-Einheit: Aufbau als eine Komponente bzw. aus einem Druckbehälter (beinhaltet statischer Mischer und Verteiler, Gas-Gas-Wärmeübertrager, Gas-Wasser-Wärmeübertrager, Entschweflungsreaktor)	<ul style="list-style-type: none"> - unterschiedliche Temperaturen der Teilkomponenten führen zu unterschiedlichen Wärmedehnungen → Deformierung von Flanschen → Undichtigkeiten - unflexible Bauweise → schlechte Zugänglichkeit der Teilkomponenten, bei Reparatur, Austausch teurer Dichtungen notwendig
Wärmeübertrager der ATR-Einheit: Bauform → Plattenwärmeübertrager	<ul style="list-style-type: none"> - Plattenwärmeübertrager erreichten wegen zu geringer Strömungsgeschwindigkeiten im Teillastbetrieb nicht den benötigten Wärmedurchgangskoeffizienten → ungenügende Abkühlung des heißen Synthesegases bzw. ungenügende Aufheizung des kalten Synthesegases → unflexibler Betrieb
Wärmeübertrager-Bypass der ATR-Einheit: Ausführung als mechanische Klappe	<ul style="list-style-type: none"> - Druckbehälter nicht technisch dicht → Ausführung nach DGRL nicht zulässig
ATR-Einheit: Innere Dämmung der ATR-Einheit mittels mikroporöser Dämmstoffe bzw. direkter Kontakt des Dämmstoffes mit Prozessgasen	<ul style="list-style-type: none"> - Wegen Dampfbeaufschlagung bei Aufheizprozess → Zerstörung der Dämmung
FPM: Einsatz vieler Flanschverbindungen in Synthesegasleitungen	<ul style="list-style-type: none"> - Hohe Leckageraten in Synthesegasleitungen
ATR-Einheit: Unsymmetrische Durchströmung des Behälters	<ul style="list-style-type: none"> - Unterschiedliche Ausdehnung des Behälters → Behälter undicht

6.2 Umsetzung des Reaktorkonzeptes und Definition der Teilkomponentenabmessungen

Neben der Vermeidung der im vorherigen Kapitel beschriebenen Probleme werden an den Betrieb des Weiteren folgende technische Restriktionen gestellt:

- Ø Hohe Prozessstabilität und flexibler Betrieb auch bei Teillast
- Ø Gleichmäßige Verteilung der Prozessströme innerhalb der Systemkomponenten zur Vermeidung lokaler Temperaturspitzen
- Ø Kein direkter Kontakt von Wärmedämmung und Prozessströmen

Ferner sind für den Betrieb folgende praktikable Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

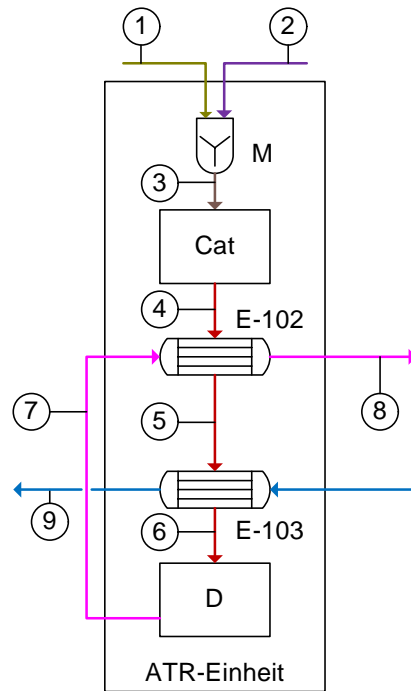
- Ø Gute Zugänglichkeit der Komponenten
- Ø Einsatz eines geeigneten Dichtungskonzeptes
- Ø Austauschmöglichkeit des Reformierungsreaktor-Katalysators und der Entschwefelungsschüttung
- Ø Höchstmögliche Sicherheit der Komponentenkonstruktion
- Ø Kompakte Bauweise
- Ø Einfache Regelung der Bypässe im Teillastbetrieb

Neben diesen Aspekten sind die Betriebstemperaturen und die Betriebsdrücke für die Auslegung der ATR-Einheit-Komponenten sowie für die Auswahl der Konstruktionswerkstoffe ausschlaggebend. In Abbildung 13 sind alle Komponentenschnittstellen der ATR-Einheit dargestellt deren Betriebskenngrößen und damit verbundenen Auslegungsparameter in folgender Tabelle 15 zusammengefasst sind.

Tabelle 15: Betriebskenngrößen und Auslegungsparameter der ATR-Einheit

Pos.	Betriebs- temperatur in °C	Betriebs- druck in barg	Auslegungs- temperatur in °C	Auslegungsdruck in barg
1	438	5,00	550	6
2	450	7,70	550	10
3	440	4,75	800	6
4	732	4,50	900	6
5	420	4,30	550	6
6	320	4,15	550	6
7	305	3,90	400	6
8	625	3,60	700	6
9	< 130	10,00	200	10

Unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Gesichtspunkte sowie der Betriebskenngrößen aus Tabelle 15 wurde die konstruktive Umsetzung der ATR-Einheit als „Zweibehälterausführung“ definiert. Demzufolge sind die Komponenten statischer Mischer, Reformier und Wärmeübertrager E-102 als „heißer“ Behälter (Behälter 1) und die Komponenten Wärmeübertrager E-103 und Entschwefelungsreaktor als „kalter“ Behälter (Behälter 2) konzeptioniert. Die Trennung der beiden Behälter liegt neben der kompakten Bauweise vor allem in der überschaubaren Auswahl an einsetzbaren Werkstoffen begründet. Laut Tabelle 3 sind die meisten wasserstoffbeständigen Druckbehälterwerkstoffe nur bis zu einer Temperatur von 550 °C einsetzbar. Für alle darüber liegenden Temperaturen kommen nur noch wenige schwer zu verarbeitende, hochlegierte Stähle und Nickelbasislegierungen zum Einsatz. Da aufgrund der hohen Temperaturen des autothermen Reformierungsprozesses von bis zu 900 °C und dem nachfolgenden Abkühlprozess (Wärmeübertrager E-102) Temperaturen oberhalb 550 °C unumgänglich sind, und Werkstoffe für diese Anforderungen nur schwer zur Verfügung stehen, wurde für Behälter 1 der Werkstoff X10NiCrAlTi32-20 (1.4876 H) festgelegt. Darüber hinaus be-



Legende

—→ Luft	Cat	Reformierungsreaktor mit Katalysator
—→ Diesel + Dampf	D	Entschwefelungsreaktor
—→ Wasser	E-102	Gas-Gas-Wärmeübertrager
—→ Schwefelhaltiges Synthesegas	E-103	Gas-Wasser-Wärmeübertrager
—→ Entschwefeltes Synthesegas	M	Statischer Mischer

Abbildung 13: Positionen der Betriebskenngrößen innerhalb der ATR-Einheit

schreibt die mittels ASPEN PLUS berechnete Temperatur in Position 3 eine Temperatur, welche über die Richmannsche Mischungsregel berechnet wurde und somit Reaktionen nicht berücksichtigt. Weil jedoch eine Vorreaktion in Position 3 nicht ausgeschlossen werden kann, und somit ebenfalls Temperaturen oberhalb von 550 °C auftreten können, wurde für den statischen Mischer und Verteiler ebenfalls der Werkstoff X10NiCrAlTi32-20 (1.4876H) festgelegt. Für die Komponenten Wärmeübertrager E-103 und Entschwefelungsreaktor wurde der Werkstoff X6CrNiTi18-10 (1.4541) festgelegt. Dieser hat den Vorteil, dass der Schweißzusatzwerkstoff W 19 9 H (1.4948) ebenfalls wie der Werkstoff X6CrNiTi18-10 für 550 °C zugelassen ist.

Angeichts des explosiven und toxischen Synthesegases wurde eine zusätzliche Einhausung beider Behälter vorgesehen. Diese stickstoffbeaufschlagte Umhüllung dient der Vermeidung des Kontaktes zwischen Synthesegas und Umgebungsluft bei Undichtigkeiten der ATR-Einheit-Komponenten. Abbildung 14 zeigt die Anordnung von Behälter 1 und Behälter 2 sowie deren stickstoffbefüllte Einhausung. Wie daraus ersichtlich, werden alle Leitungen durch den Boden des äußeren Behälters geführt. Durch die zweigeteilte Ausführung ist es möglich, bei Reparaturarbeiten an den ATR-Einheit-Komponenten, die äußere Einhausung nach oben abzuheben. Ein weiterer Vorteil dieses Konzeptes besteht in der leicht zu realisierenden Bypassregelung, welche durch Ventile außerhalb der Stickstoffeinhausung erfolgen kann.

Wie aus Abbildung 14 ersichtlich ist, wird der Wärmeübertrager E-103 im Vergleich zu den vorherigen Kapiteln mit Thermoöl durchströmt. Der Grund

hierfür liegt darin, dass bei der experimentellen Charakterisierung die abzuführende Wärme über einen Thermoölkreislauf erfolgt und nachfolgend mittels Luftkühler an die Umgebung übertragen wird. Diese Modifikation ermöglicht eine Verringerung der Anlagenkomplexität, welche insbesondere bei den ersten Versuchsfahrten die Stabilisierung des Prozesses vereinfacht. Dennoch kann bei der späteren Kopplung beider Module das Kühlmedium, wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, durch Prozesswasser substituiert werden. Des Weiteren werden aufgrund der toxischen Eigenschaften des Sythesegases hohe Anforderungen an die Abdichtungen der synthesesegasführenden Komponenten und Rohrleitungen gestellt. Wegen der hohen Temperaturen innerhalb der ATR-Einheit kommen für Temperaturen bis 700 °C nur Graphit-Flachdichtungen mit Metall-Nickelummantelung und bei Temperaturen höher als 700 °C nur Schweißlippendichtungen in Frage. Solche Graphit-Flachdichtungen mit Metall-Nickelummantelung weisen nach DIN 3535-6 [95] nur ger-

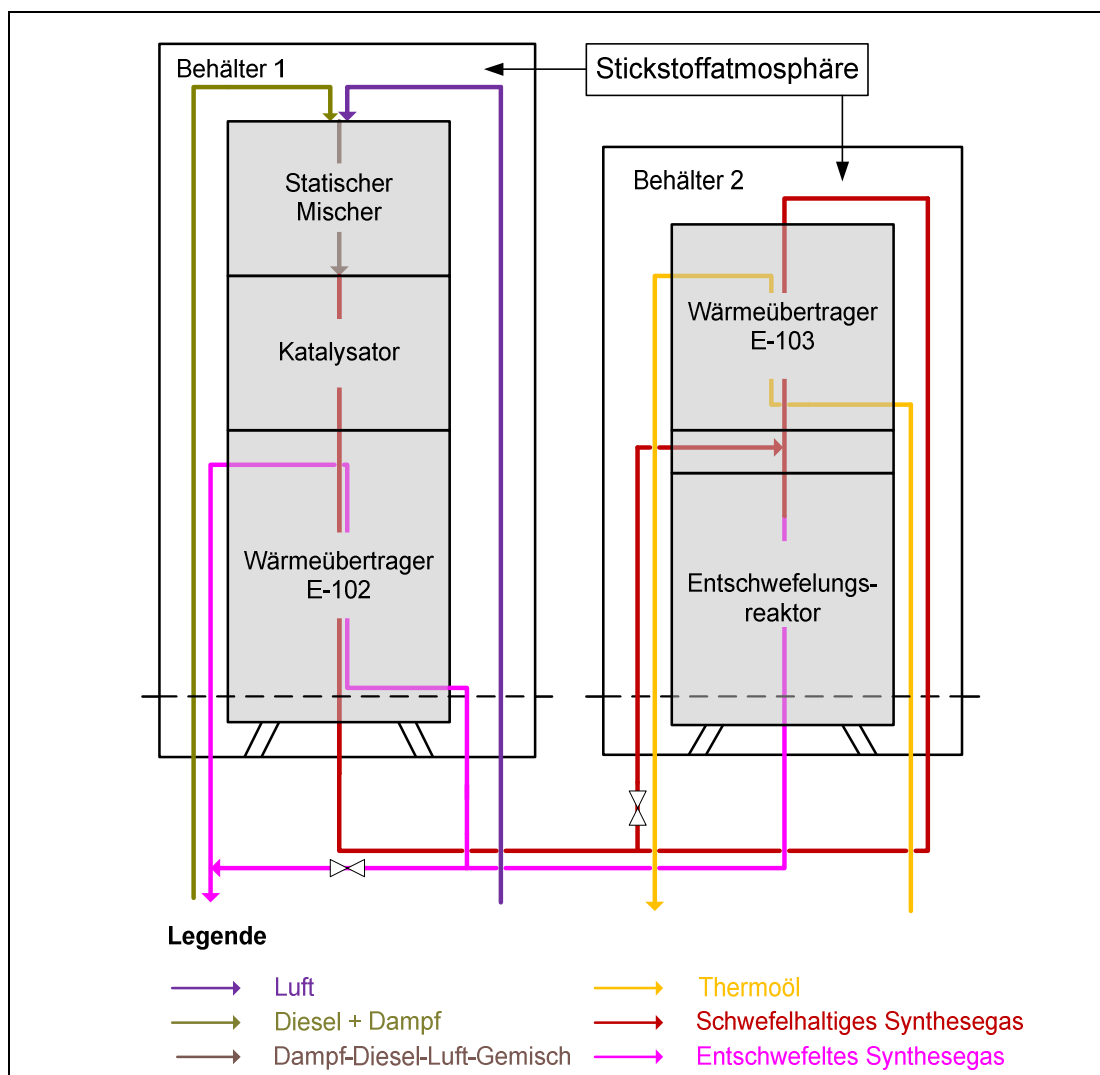


Abbildung 14: ATR-Einheit mit Stickstoffatmosphäre

ringförmige Leckageraten von 0,4 cm³/min auf, wohingegen Schweißlippendichtungen dauerhaft technisch dicht sind. Der Austausch von Schweißlippendichtungen kann allerdings ausschließlich durch spanende Trennverfahren erfolgen. Angesichts dieser Gesichtspunkte wurden alle Rohrleitungs-

flanschverbindungen innerhalb der ATR-Einheit mit Graphit-Flachdichtungen mit Metall-Nickelummantelung ausgeführt, ausgenommen der Rohrverbindung 18 (Abbildung 6), welche bei Teillastbetrieb Synthesegastemperaturen oberhalb 700 °C ausgesetzt wird.

6.3 Auslegung des Gas-Gas-Wärmeübertragers und Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers

Für die Wärmeübertrager-Projektierung der ATR-Einheit wurde aufgrund der in Kapitel 2.3 beschriebenen Vorteile die Bauform vollverschweißte Rohrbündelwärmeübertrager festgelegt. Für die Bestimmung der erforderlichen Wärmeübertragungsfläche sowie deren konstruktive Realisierung wurde nach dem in Abbildung 15 vereinfacht dargestellten Berechnungsschema vorgegangen. Nach diesem Schema wurde durch die Vorgabe der primär- und sekundärseitigen Massenströme sowie der dazugehörigen Ein- und Austrittstemperaturen die Wärmeübertragerfläche solange iterativ angepasst bis sowohl die vorgegebene Fläche A_{vorh} als auch die Fläche A_{erf} übereinstimmten. Aufgrund von eventuellen Ablagerungen durch Ruß und der damit verbundenen Abnahme des Wärmedurchgangskoeffizients wurden die Wärmeübertragerflächen etwas überdimensioniert.

Tabelle 16 gibt einen Überblick über die ermittelten Kenngrößen der Wärmeübertragerauslegung.

Tabelle 16: Kenngrößen der Wärmeübertragerauslegung

	Wärmeübertrager E-102	Wärmeübertrager E-103
Erforderliche Fläche	14,4 m ²	1,2 m ²
Realisierte Fläche	19,9 m ²	1,5 m ²
Wärmedurchgangskoeffizient 100 %-Betriebslast	37,8 W/(m ² *K)	78,6 W/(m ² *K)
Wärmedurchgangskoeffizient 50 %-Betriebslast (ohne Bypassdurchströmung)	34,2 W/(m ² *K)	44,1 W/(m ² *K)
Anzahl der äußeren Durchgänge	11	5
Anzahl der Rohre	476	86
Rohrlänge	1093 mm	360 mm
Rohrinnendurchmesser	9 mm	12 mm
Mantelinnendurchmesser	427 mm	261 mm
Leistung	~75 kW	~27 kW
Eintrittstemperatur heißes Fluid	750 °C	450 °C
Eintrittstemperatur kaltes Fluid	320 °C	100 °C
Austrittstemperatur heißes Fluid	450 °C	320 °C
Austrittstemperatur kaltes Fluid	628 °C	114 °C

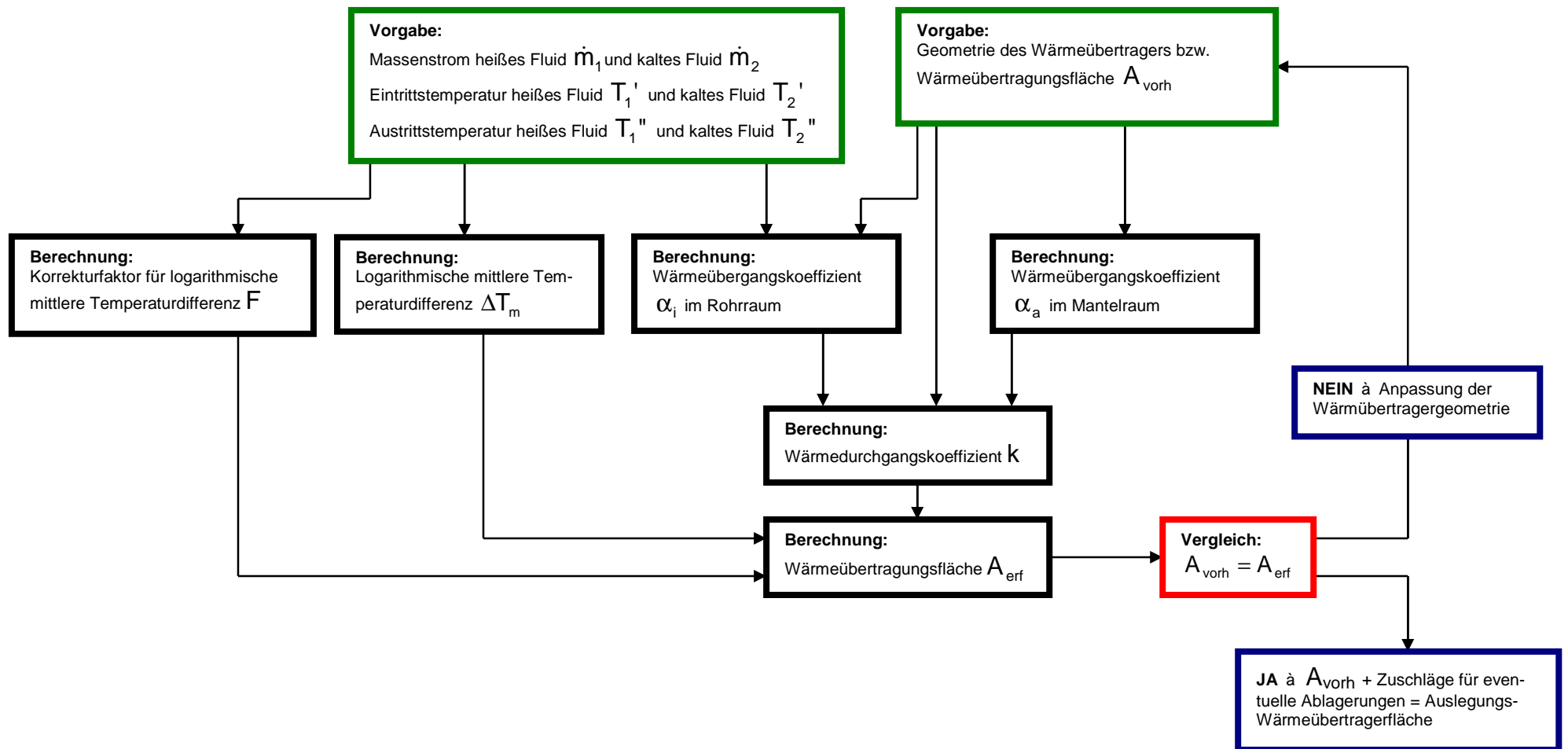


Abbildung 15: Berechnungsschema zur Ermittlung der Wärmeübertragerfläche

6.4 Konstruktive Entwicklung des Stoffstromverteilers mittels numerischer Simulation

6.4.1 Beschreibung des Mischer- und Verteilerkonzeptes

Bei der autothermen Reformierung ist sowohl die gründliche Mischung des Diesel-Dampf-Gemisches mit Luft als auch die anschließende gleichmäßige Verteilung über der Katalysatoreintrittsfläche für eine vollständige Brennstoffumwandlung von essentieller Bedeutung. Schlechte Mischgüten führen in sauerstoffreichen Regionen zu lokalen Temperaturspitzen, welche zu Katalysatorbeschädigungen führen können, da die Betriebstemperatur der autothermen Reformierung nur knapp unterhalb der maximalen Einsatztemperatur des Katalysatorträgermaterials liegt. Dahingegen führen Regionen mit Luftmangel zur Bildung von Ethylen durch Pyrolyse, welches im Katalysator zu Rußablagerungen führt. Außerdem ist die Aufenthaltszeit des Gemisches im Mischer und Verteiler entscheidend für die Bildung von Ethylen durch Gasphasenreaktionen.

Für die konstruktive Umsetzung des Mixers und Verteilers wurden zwei Konzepte geprüft (Konzept A und B), welche eine optimale Eduktvorbereitung gewährleisten. Konzept A wurde von aDROP Feuchtemesstechnik GmbH

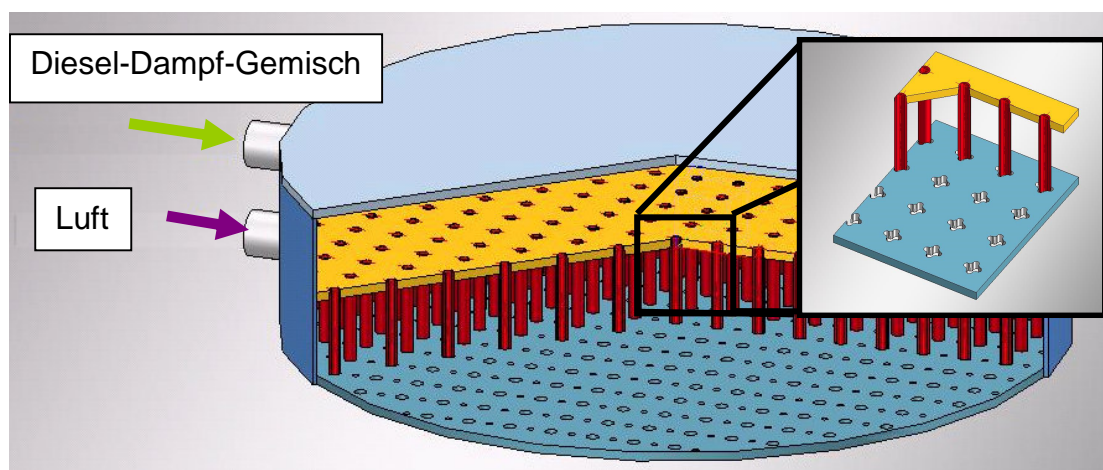


Abbildung 16: Mischer- und Verteiler-Konzept A (aDROP)

eigens erarbeitet. Die konstruktive Ausführung ist in Abbildung 16 dargestellt. Bei diesem Konzept werden das Diesel-Dampf-Gemisch und die erwärmte Luft in zwei separate Bereiche des Mixers geleitet. Das Diesel-Dampf-Gemisch wird dort auf viele einzelne Rohre aufgeteilt, um somit ein gleichmäßiges Ausströmen des Gemisches über der Querschnittsfläche unterhalb des Mixers zu ermöglichen. Das Gleiche erfolgt mit der Luft, wobei diese mittels eines Lochbleches über der Querschnittsfläche unterhalb des Mixers verteilt wird. Die Löcher grenzen hierbei direkt an die Rohre (siehe Abbildung 16). Der Hintergrund dieses Konzeptes besteht darin, dass durch die regelmäßige Anordnung der Rohre und Lochblechöffnungen über der Querschnittsfläche unterhalb des Mixers eine gleichmäßige Verteilung beider Fluide erzielt werden soll und durch die unmittelbar an die Rohre angrenzenden Lochblechöffnung ein schnelles Mischen der beiden Fluide erfolgt. Um dieses Verhalten näher zu untersuchen wurde innerhalb des MC-WAP Projektes dieses

Mischerkonzept mittels numerischer Simulation näher untersucht [96]. Die Simulationen wurden mit der Software ANSYS CFX durchgeführt, wobei sich das Lösungsgebiet aus einem wiederholenden, quadratischen Teilsegment des Mixers zusammensetzt. Die Ergebnisse der Simulationen zeigten, dass dieses Konzept eine optimale Vermischung der beiden Fluide bereits ab einem Mischabstand-zu-Katalysatordurchmesser-Verhältnis von $<0,088$ ermöglicht. Der Mischabstand ist hierbei als Abstand zwischen Mischeraustritt und der Position unterhalb des Mixers definiert, ab der eine Standardabweichung der Gemischkonzentration niedriger als 0,1 % vorliegt. Neben diesem Ergebnis hat die Ausführung den Vorteil, dass durch die späte Zusammenführung beider Fluide im Bereich zwischen Mischeraustritt und Katalysatoreintritt eine kurze Verweilzeit des Gemisches gewährleistet wird und somit die Wahrscheinlichkeit einer vorzeitigen Zündung der Mischung sinkt. Dennoch ist die Wahrscheinlichkeit einer ungleichmäßigen Aufteilung der Fluide auf die entsprechenden Verteileröffnungen (Rohre bzw. Lochblechöffnungen) sehr hoch, was zu unterschiedlichen lokalen O/C-Verhältnissen führen würde. Als Folge davon würden in den Bereichen des Katalysators, welche mit einem Gemisch mit zu hohem O/C-Verhältnis durchströmt werden, Temperaturen oberhalb der Auslegungstemperatur des Katalysatorträgermaterials auftreten, welche zur Zerstörung des Trägermaterials führen. Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres Mischerkonzept detailliert untersucht. Konzept B ist in Abbildung 17 dargestellt. Bei dieser Variante wird sowohl das Diesel-Dampf-Gemisch als auch die erhitzte Luft einem Mischrohr zugeführt. In diesem Rohr erfolgt eine intensive Durchmischung beider Fluidströme, welche durch den Einsatz von Mischblechen unterstützt wird. Nachfolgend wird das Fluid mittels eines Prallbleches radial abgelenkt und durch Schlitzbleche oberhalb des Katalysators verteilt. Der Abstand zwischen den Schlitzblechen und dem Katalysator beträgt hierbei 70 mm. Der Vorteil dieses Konzeptes besteht darin, dass durch den Einsatz des statischen Mixers eine

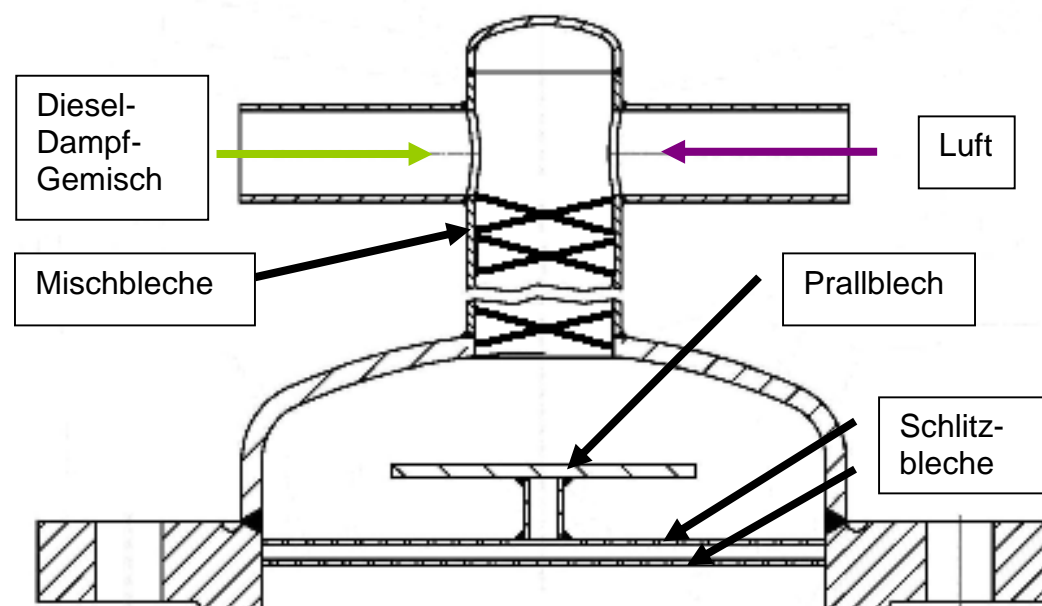


Abbildung 17: Schnittdarstellung des Mixers und Verteilers, Konzept B

optimale Durchmischung des Dampf-Diesel-Gemisches mit der Luft gewährleistet wird und somit konstante O/C- und S/C-Verhältnisse auch bei räumlichen Geschwindigkeitsschwankungen am Katalysatoreintritt vorliegen. Aufgrund dieses signifikanten Vorteils wurde Konzept B als Mischer und Verteiler für die ATR-Einheit festgelegt. Nachfolgend wurde der Verteiler mittels numerischer Simulationen detaillierter untersucht.

6.4.2 Verteilermodellierung und Randbedingungen

Um eine optimale Anströmung des Katalysators zu gewährleisten, wurde mittels der kommerziellen Simulationssoftware ANSYS Fluent, das im vorherigen Kapitel beschriebene Verteilerkonzept B näher untersucht. Für die Simulation wurde der Lösungsbereich durch ein achsensymmetrisches 2D-Gitter diskretisiert, welches sich aus 46.805 strukturierten Kontrollvolumina zusammensetzt. In Abbildung 18 sind beispielhafte Ausschnitte unterschiedlicher Gittersegmente vergrößert dargestellt. In Wandnähe wurde das Gitter soweit iterativ angepasst bis der nach Gl. 22 definierte dimensionslose Wandabstand y^+ einem Wert kleiner als 1 entsprach und somit sichergestellt wurde, dass die laminare Unterschicht komplett erfasst wurde.

$$y^+ = \frac{y_w \cdot u_\tau}{\nu} \quad \text{Gl. 22}$$

y_w bezeichnet hierbei den Wandabstand, ν die kinematische Viskosität und u_τ die Schubspannungsgeschwindigkeit, welche nach Gl. 23 definiert ist.

$$u_\tau = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho}} \quad \text{Gl. 23}$$

τ_w bezeichnet die Wandschubspannung und ρ die Dichte des Fluids. Als Randbedingung wurde für die Simulation bei Volllast (50 %-Betriebslast) am Verteilereintritt eine konstante Geschwindigkeit von 77,2 m/s (38,6 m/s) festgelegt sowie ein relativer Druck von 0 bar am Katalysatoraustritt. Das Rechengitter im Bereich des Verteilers wurde für turbulente Strömungsbedingungen unter Verwendung des Realizable $k-\varepsilon$ Turbulenz-Modells mit dynamischer Wandfunktion verwendet. Dieses Modell hat den Vorteil, dass es in Gebieten mit Rezirkulation gute Ergebnisse erzielt [97]. Die reale Geometrie des Katalysatorträgermaterials besteht aus zwei parallelen Blechen, die spiralförmig aufgerollt sind. Zwischen den beiden Blechen ist ein weiteres sinusförmig gewelltes Blech angeordnet. Eine Draufsicht des Katalysators mit entsprechenden Abmessungen ist in Abbildung 19 dargestellt. Um den Rechenaufwand in der Simulation zu reduzieren, wurde der Katalysator mittels der Darcy-Gleichung Gl. 24 modelliert.

$$-\frac{\Delta p}{\Delta x} = \frac{\mu}{K_{\text{kat}}} \cdot u \quad \text{Gl. 24}$$

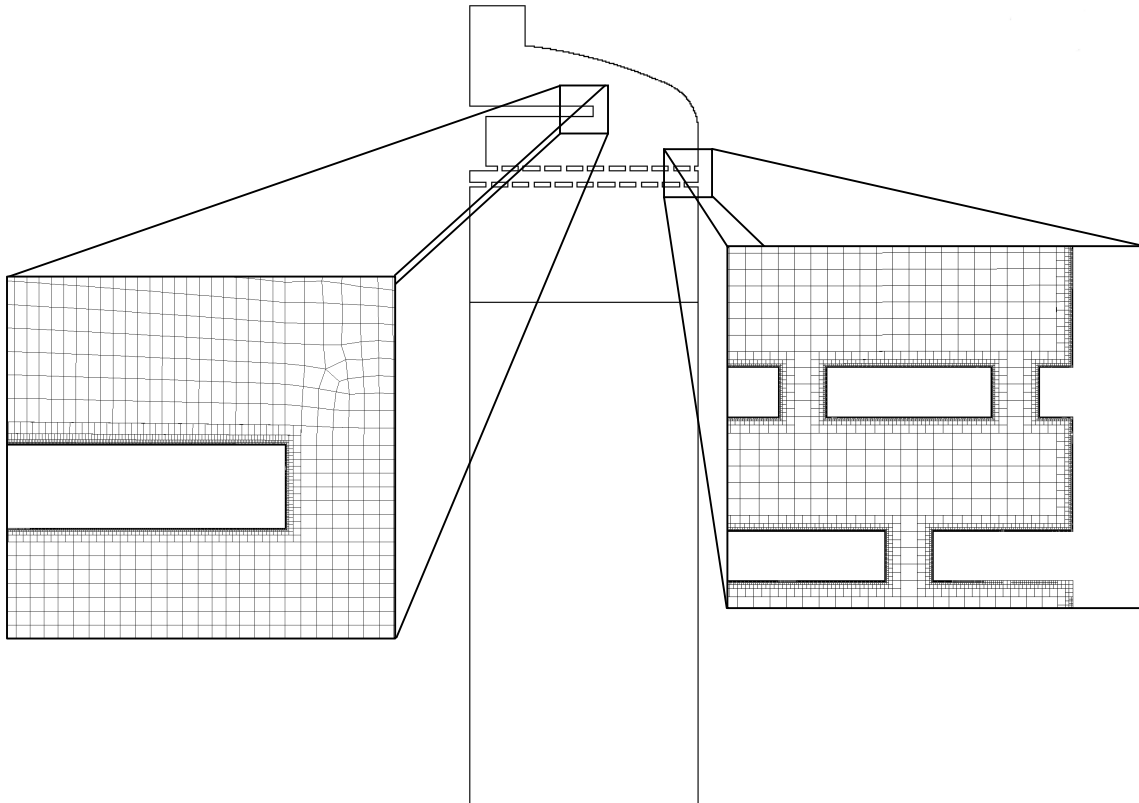


Abbildung 18: Räumliche Diskretisierung des Stoffstromverteilers

Δp bezeichnet hier den Druckverlust, Δx die Weglänge, μ die dynamische Viskosität, K_{Kat} die Permeabilität des Katalysators und u die Geschwindigkeit. Die für die Modellierung notwendige Permeabilität konnte durch Einsetzen der Darcy-Weisbach-Gleichung Gl. 25 in die Darcy-Gleichung Gl. 24 und die daraus resultierende Gl. 26 bestimmt werden.

$$\Delta p = f \cdot \frac{\Delta x}{D_h} \cdot \rho \cdot u^2 \quad \text{Gl. 25}$$

$$K_{\text{Kat}} = \frac{D_h^2}{f \cdot \text{Re}} \quad \text{Gl. 26}$$

In den Gleichungen Gl. 25 bzw. Gl. 26 bezeichnet D_h den hydraulischen Durchmesser und f den Widerstandsbeiwert. Mittels der Ergebnisse für sinusförmige Rohre von R. K. Shah konnte aus [98] mit Hilfe der Abmessungen 2a und 2b (vergleiche Abbildung 19) das Produkt $f \cdot \text{Re} = 11,207$ sowie der hydraulische Durchmesser von $D_h = 0,811 \text{ mm}$ ermittelt werden. Daraus ergab sich nach Gl. 26 eine Permeabilität von $K_{\text{Kat}} = 2,94 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$. Um eine Quervermischung innerhalb des Katalysators zu vermeiden, wurde in radialer Richtung eine um drei Größenordnungen größere Permeabilität für das Katalysatorträgermaterial definiert.

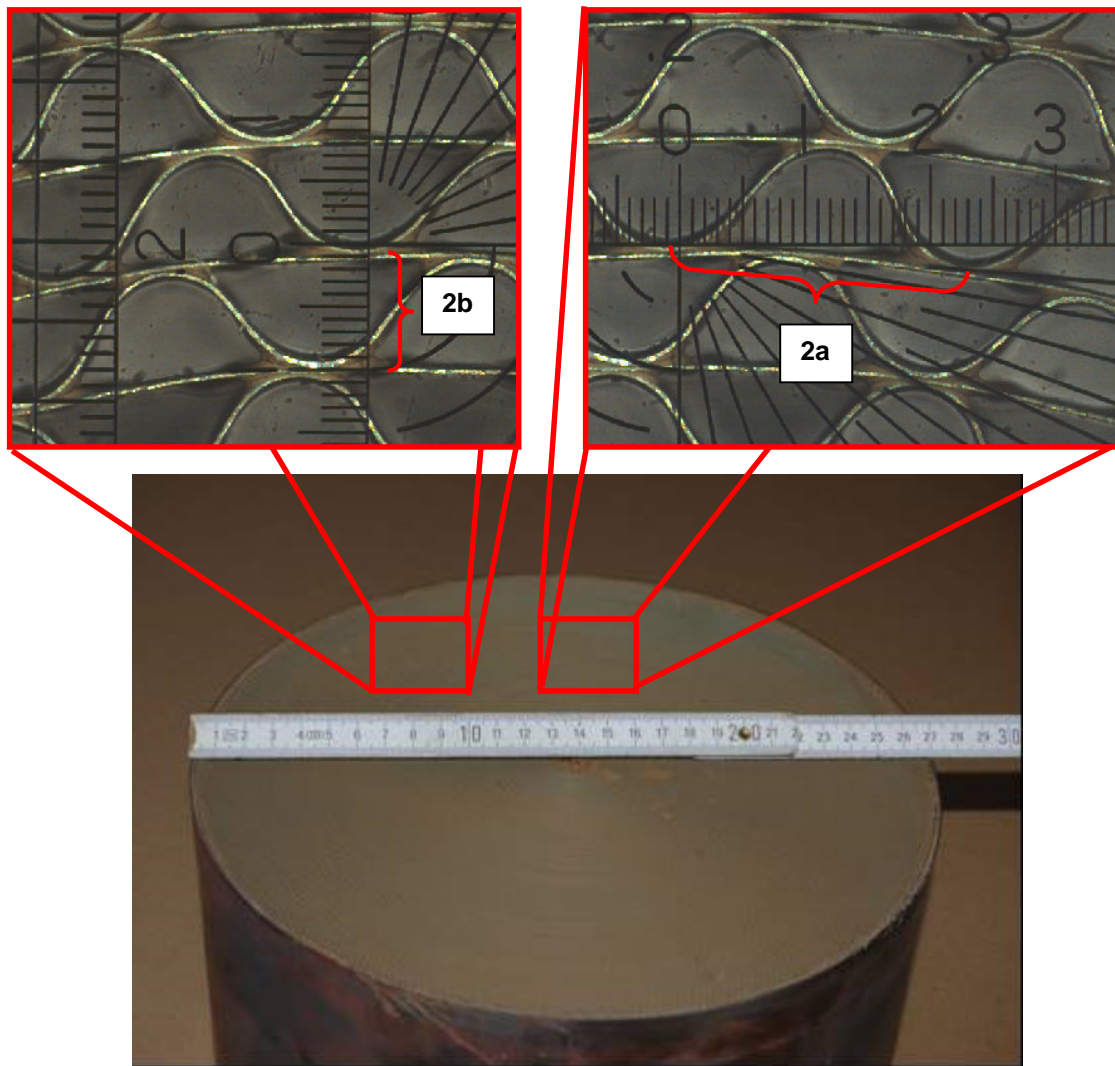


Abbildung 19: Abmessung des Katalysatorträgers

6.4.3 Ergebnisse der Verteilersimulation

Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 20 veranschaulicht, wobei sowohl für 50%-Betriebslast als auch für Volllast die Geschwindigkeitsverteilung jeweils im Verteiler sowie im Katalysator dargestellt wird. Es ist zu erkennen, dass sowohl bei Volllast als auch bei Teillast durch die Konfiguration des Prallbleches und der beiden Schlitzbleche eine homogene Anströmung des Katalysators gewährleistet wird. Noch deutlicher geht dies aus Abbildung 21 hervor, welche das Geschwindigkeitsprofil am Katalysatoreintritt darstellt. Wie daraus ersichtlich wird, treten sowohl bei Volllast als auch bei 50 %-Betriebslast nur geringfügige Geschwindigkeitsschwankungen auf.

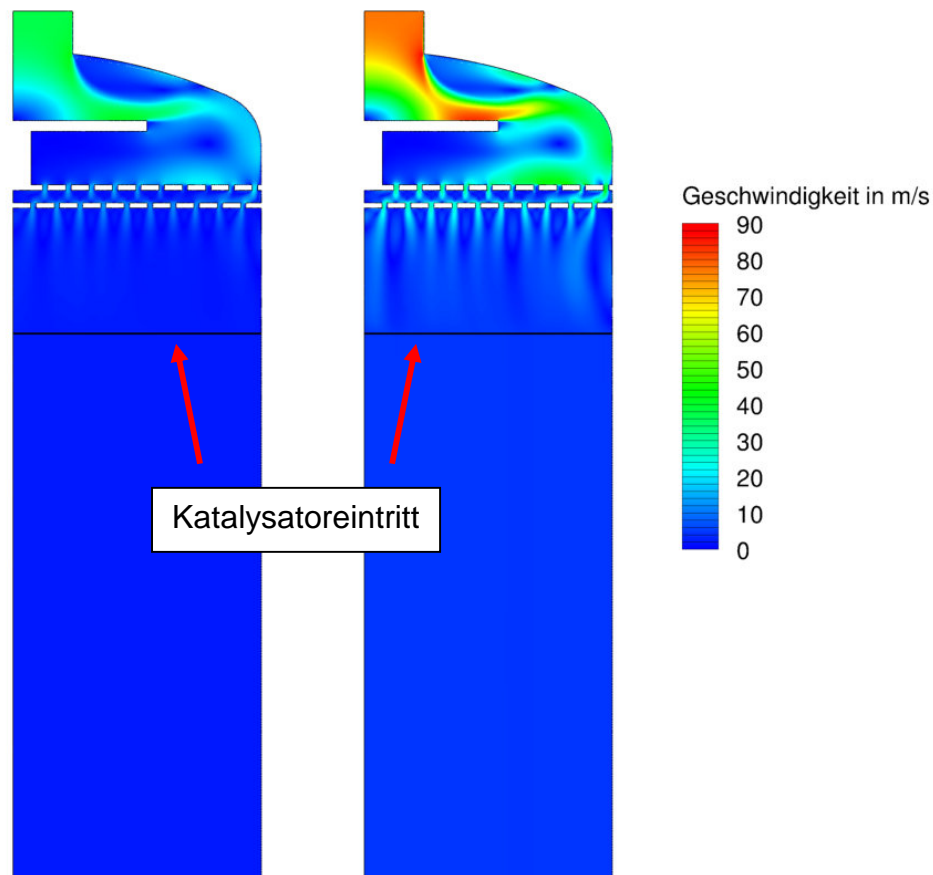


Abbildung 20: Geschwindigkeitsverteilung in Verteiler und Katalysator bei 50 %-Betriebslast (links) und Volllast (rechts)

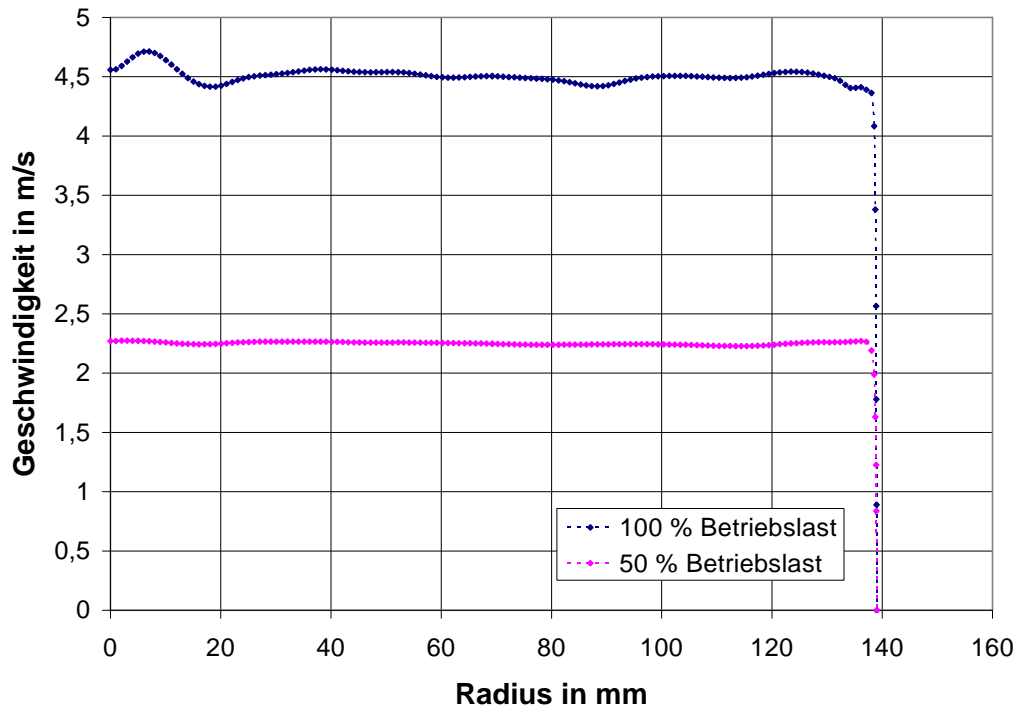


Abbildung 21: Radiale Geschwindigkeitsverteilung am Katalysatoreintritt

6.5 Konstruktive Entwicklung des Bypass-Mischers

Für den optimalen Betrieb des Entschwefelungsreaktors wurde eine Eintrittstemperatur von 320 °C festgelegt, da oberhalb dieser Temperatur nach Gl. 6 kein chemisches Gleichgewicht mehr erreicht werden kann, um eine H_2S -Konzentration unterhalb 0,1 ppmv zu gewährleisten. Um diese Temperatur sowohl bei Volllast als auch bei Teillast einhalten zu können, wurde der Gas-Thermoöl-Wärmeübertrager mit einem Bypass versehen. Im Gegensatz zum Bypassstrom des Wärmeübertragers E-102 erfolgt die Mischung des Bypassstromes des Wärmeübertragers E-103 mit dessen Austrittsstrom direkt im Behälter 2 der ATR-Einheit. Für die optimale Homogenisierung wurde deshalb zwischen dem Wärmeübertrager und dem Entschwefelungsreaktor ein Behälterabschnitt vorgesehen, in dem die Temperaturanpassung erfolgt. In folgender Abbildung 22 ist dieser Bypassmischer dargestellt. Um eine bestmögliche Vermischung zu gewährleisten, wurde der Bypassstrom aufgeteilt und jeweils tangential unterhalb des Wärmeübertragers zugeführt.

Um die optimale Länge des Bypassmischers zu bestimmen, wurde mittels der kommerziellen Simulationssoftware ANSYS CFX das Mischverhalten für unterschiedliche Mischerlängen untersucht. Dafür wurden für den Teillastfall 50 %-Betrieblast, die Eintrittstemperaturen des Mixers sowie die Synthesegasmassenströme mittels des in Kapitel 5 aufgestellten dynamischen Prozessmodells ermittelt. Tabelle 17 zeigt die ermittelten Eintrittstemperaturen und Stoffströme.

Bei der Simulation des Mixers wurde der Lösungsbereich durch ein Hybridgitter mit ca. 80.000 strukturierten und unstrukturierten Kontrollräumen diskretisiert. Abbildung 23 zeigt die Vernetzung des Mixers. Wie daraus ersicht-

lich, wurden alle wandnahen Bereiche strukturiert und der Kernbereich unstrukturiert ausgeführt. Für die Simulation wurden die Prozessparameter aus Tabelle 17 an den jeweiligen Eintrittsöffnungen festgelegt.

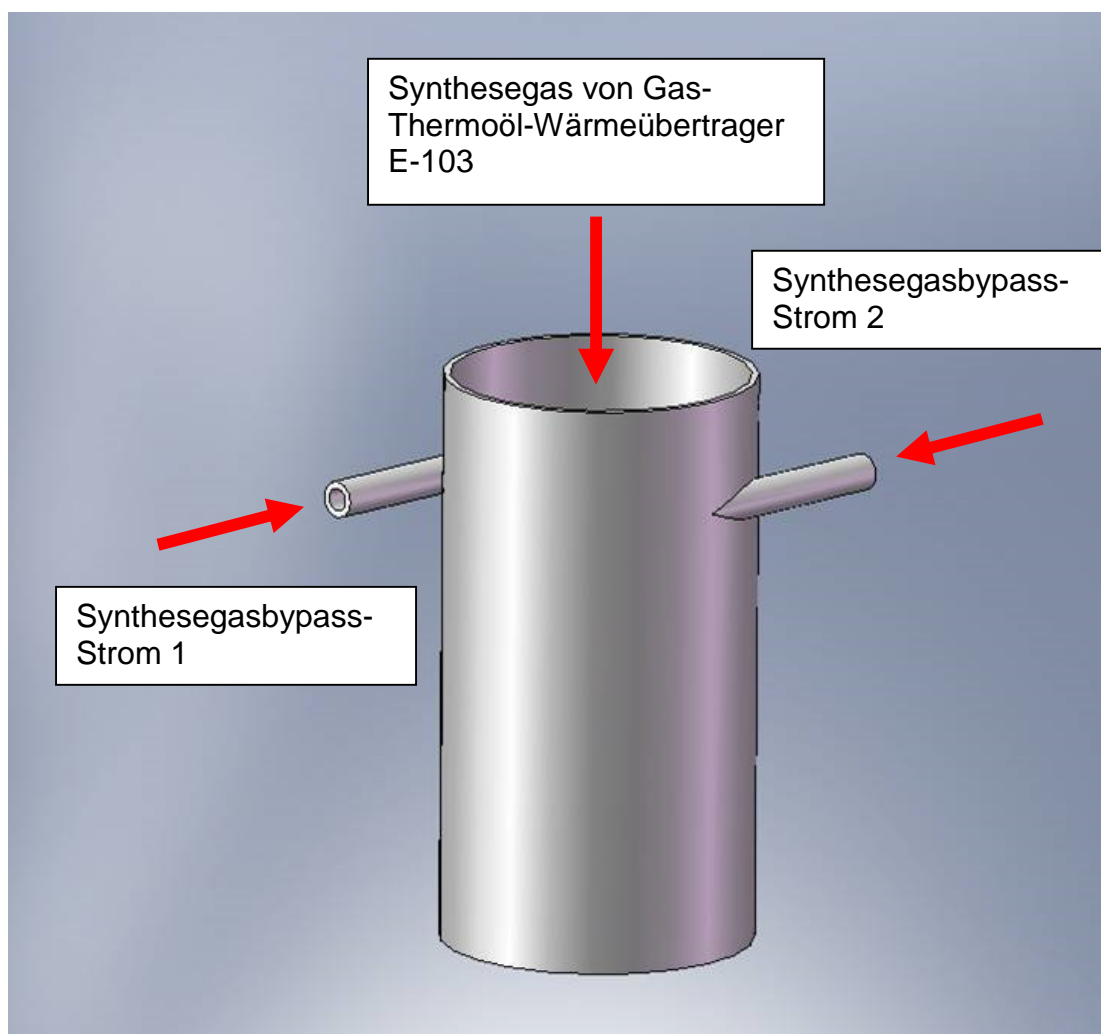


Abbildung 22: Bypassmischer nach Gas-Thermoöl-Wärmeübertrager

Tabelle 17: Eintrittstemperaturen- und Massenströme des Bypassmischers E-103

	Synthesegas-Massenstrom aus Wärmeübertrager E-103	Synthesegas-Bypassmassenströme	Synthesegas-Temperatur am Wärmeübertrageraustritt E-103	Synthesegas-Bypassstemperatur
50 %-Betriebslast	257,8 kg/h	2*89,6 kg/h	239,9 °C	432,9 °C

Die Austrittsöffnung des Mischers wurde als Opening definiert, wodurch Rückströmungen durch diese Öffnung ermöglicht werden. Der relative Druck am Mischeraustritt wurde mit 0 bar festgelegt. Die Berechnung wurde für turbulente Strömungsbedingungen durchgeführt, wobei das $k-\omega$ SST Modell verwendet wurde. Dieses Modell ist eine Mischung aus dem $k-\omega$ Modell und dem $k-\varepsilon$ Modell, wobei die besseren Ergebnisse des erstgenannten im

wandnahen Bereich und die besseren Ergebnisse im wandfernen Bereich des zweiten Modells miteinander verbunden werden.

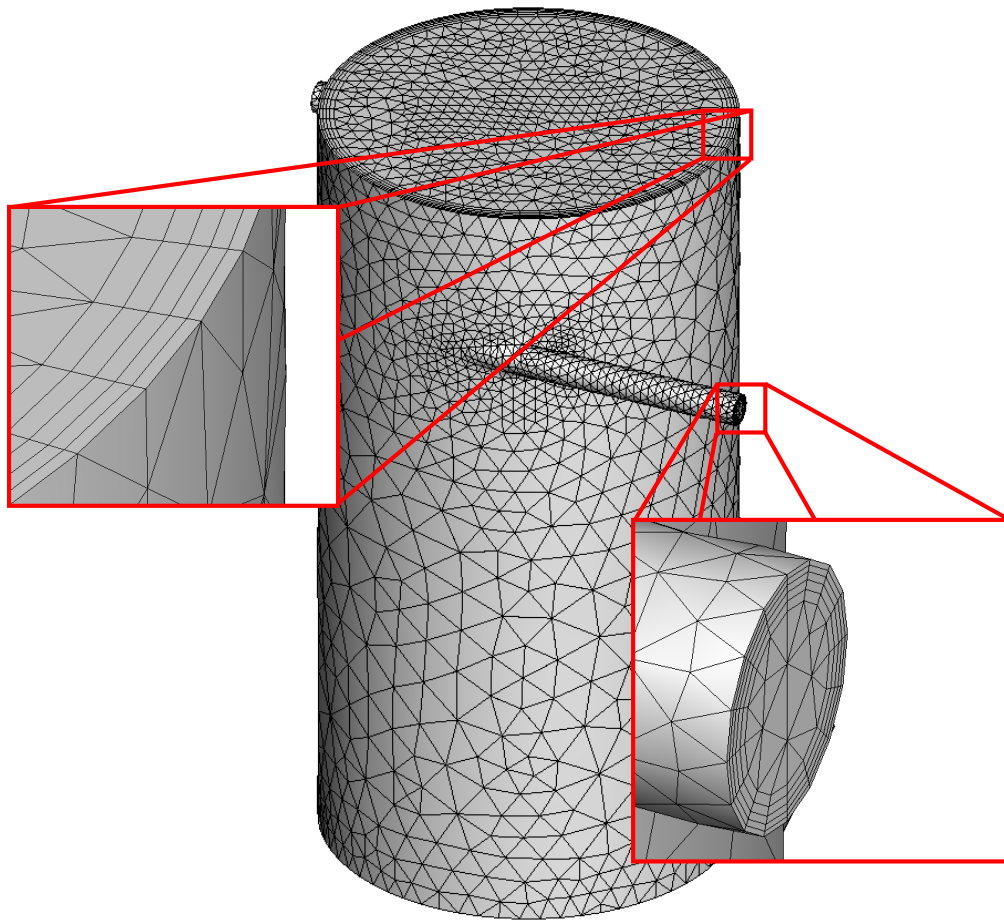


Abbildung 23: Vernetzung des Bypassmischers E-103

In Abbildung 24 ist die Temperaturverteilung in unterschiedlichen Ebenen des Mischers (1-5) bei 50 %-Betriebslast dargestellt. Tabelle 18 gibt einen Überblick über die mittlere Temperatur \bar{T} und der dazugehörigen Standardabweichung σ in verschiedenen Ebenen des Bypassmischers bei 50 %-Betriebslast. Daraus wird ersichtlich, dass ab der Ebene 3 eine mittlere Temperatur von $319 \pm 6,2^\circ\text{C}$ erreicht wird. Ab Ebene 5 liegt die Standardabweichung σ dann sogar unter 1 K. Aufgrund dessen wurde für die konstruktive Realisierung des Bypassmischers eine Länge von 500 mm festgelegt.

Tabelle 18: Mittlere Temperatur und Standardabweichung in verschiedenen Ebenen des Bypassmischers bei 50 %-Betriebslast

	Ebene 1 (100 mm ab WÜ-E-103- Austritt)	Ebene 2 (200 mm ab WÜ-E-103- Austritt)	Ebene 3 (300 mm ab WÜ-E-103- Austritt)	Ebene 4 (400 mm ab WÜ-E-103- Austritt)	Ebene 5 (500 mm ab WÜ-E-103- Austritt)
σ 50 % Betr.-Last	48,80 K	10,12 K	6,20 K	3,25 K	0,77 K
\bar{T} 50 % Betr.-Last	319,70 °C	314,18 °C	318,72 °C	318,99 °C	319,66 °C

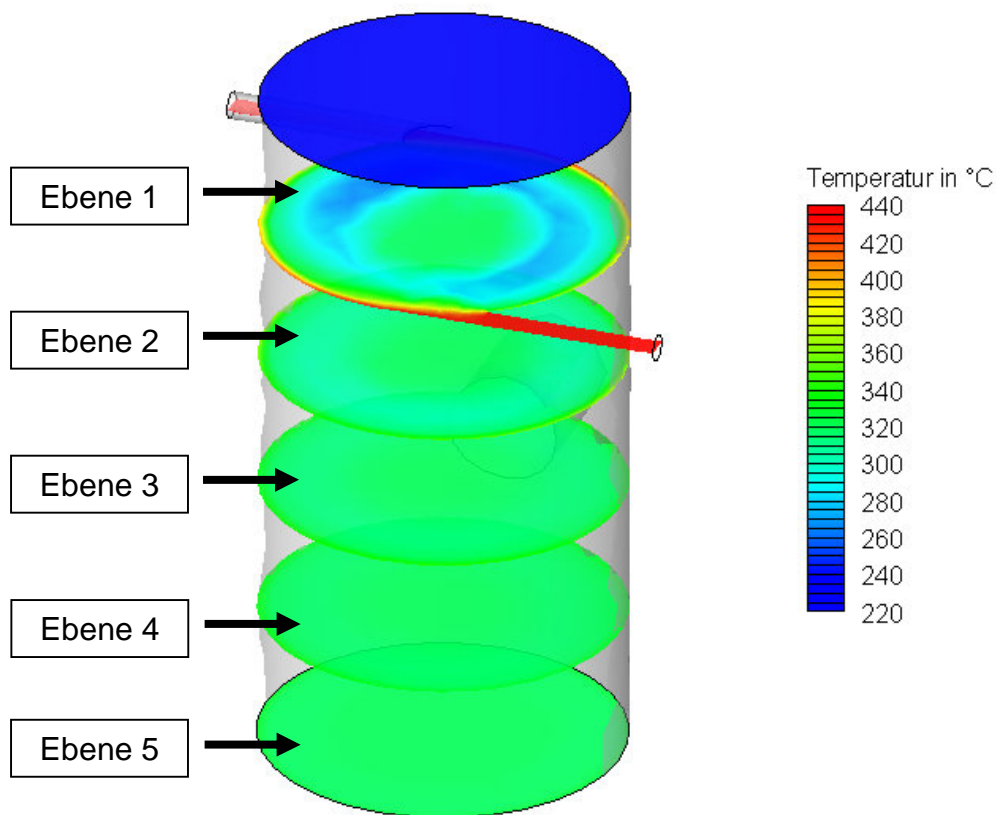
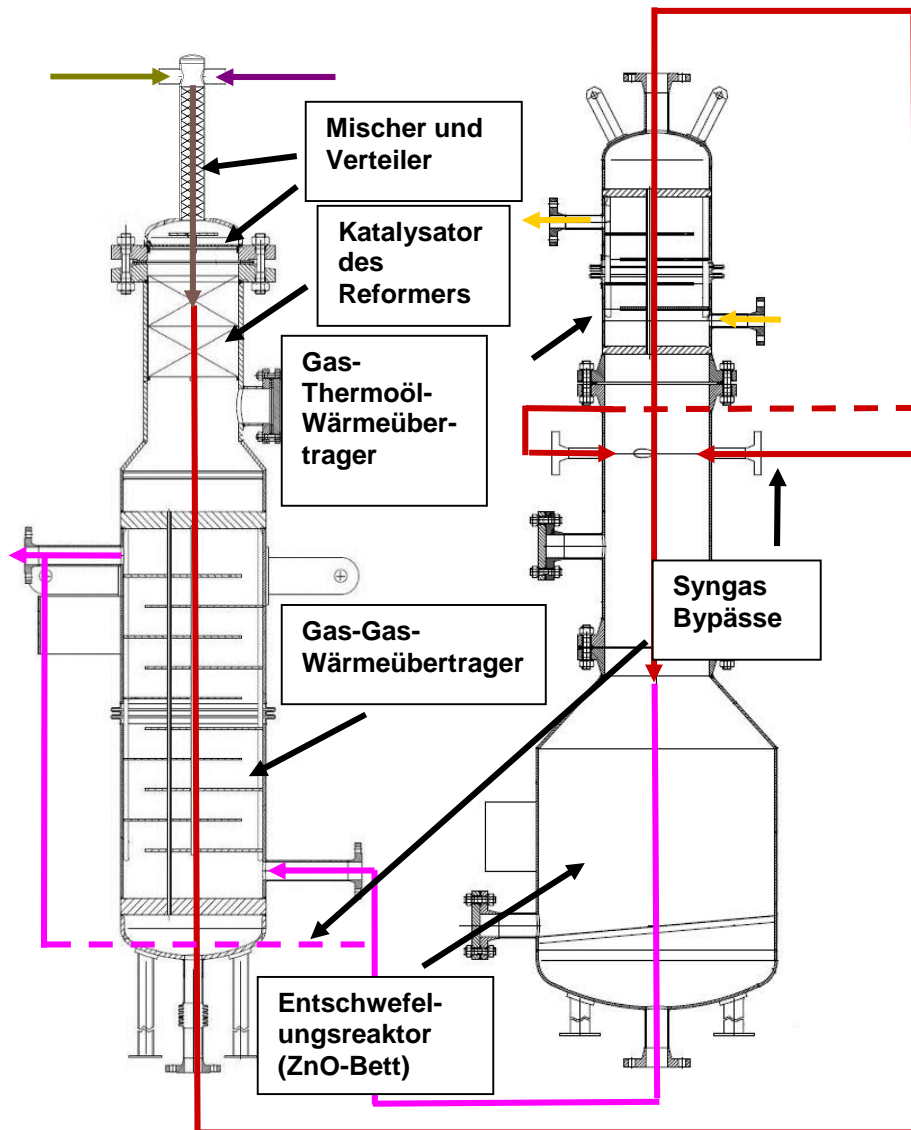


Abbildung 24: Temperaturverteilung im Querschnitt des Bypassmischers bei 50 %-Betriebslast

6.6 Konstruktive Umsetzung der Autothermen-Reformer-Einheit

Mittels des optimalen Mischer- und Verteilerdesigns aus Kapitel 6.4, der definierten Wärmeübertragergeometrie aus Kapitel 6.3, des Bypassmischers aus Kapitel 6.5 sowie des Gesamtkonzeptes der ATR-Einheit aus Kapitel 6.2 wurde die ATR-Einheit wie in Abbildung 25 dargestellt realisiert. Wie daraus hervorgeht wurde bei der Umsetzung der Onshore-Inbetriebnahme auf die zusätzliche Stickstoffhülle verzichtet. Dies wurde möglich, da die Auslegung dieser Komponente nach der Druckgeräterichtlinie erfolgte und für den Landbetrieb sowie für die TÜV-Abnahme nicht zwingend erforderlich ist. In



Diesel-Dampf-Gemisch, Luft, Diesel-Dampf-Luftgemisch, Synthesegas (schwefelhaltig), Synthesegas (entschwefelt), Thermoöl

Abbildung 25: Realisierung der ATR-Einheit (Behälter 1 links, Behälter 2 rechts)

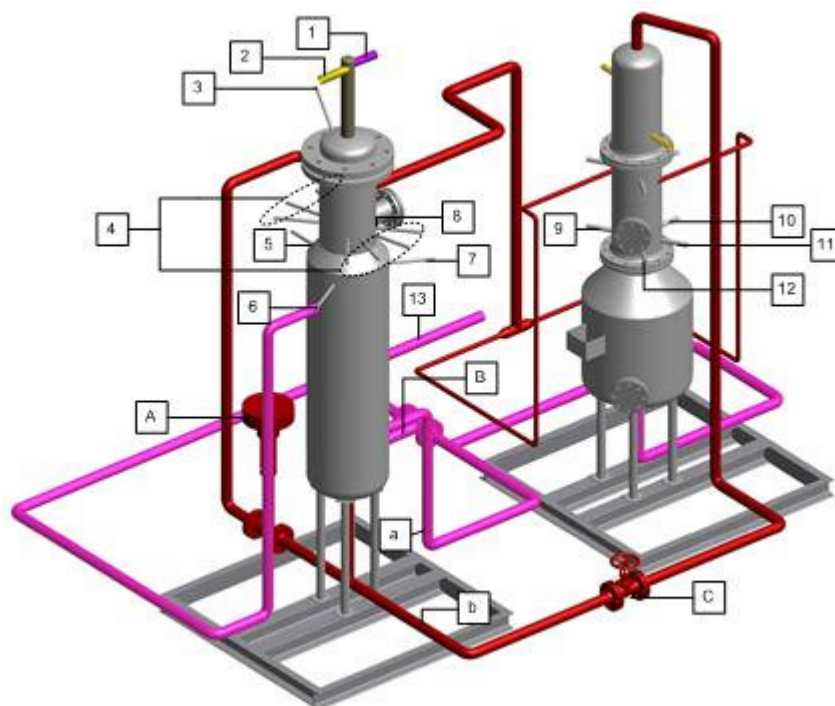


Abbildung 26: Verrohrung ATR-Einheit mit Thermoelement- und Ventilpositionen

Tabelle 19: Bezeichnung von Temperaturmessstellen, Ventilen und Synthesegasentnahme in der ATR-Einheit

Pos.	Bezeichnung	Instrument	Genauigkeit	Funktion
1	TT-162	Thermoelement Typ K	$\pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Lufttemperatur vor Eintritt Mischer X-102
2	TT-163	Thermoelement Typ K	$\pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Dampf-Diesel-Gemisch-Temperatur vor Eintritt Mischer X-102
3	TT-164	Thermoelement Typ K	$\pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Dampf-Diesel-Luftgemisch-Temperatur vor Reformereintritt
4	TT-138 bis TT-145	Thermoelement Typ K	$\pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Temperaturen im Reformer
5, 6, 7, 8	TT-146, TT-147, TT-175, TT-176	Thermoelement Typ K	$\pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Temperatur Reformeraustritt
9, 10, 11, 12	TIC-005, TIC-181, TIC-182, TIC-183	Thermoelement Typ K	$\pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Temperaturen Entschwefelungsreaktoreintritt
13	TT-280	Thermoelement Typ K	$\pm 1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	Temperatur am FPM-Austritt
A	XV-005	Regelventil	-	Bypassregelung E-103
B	HV-009	Regelventil	-	Bypassregelung E-102
C	HV-010	Handventil	-	Bypassregelung E-103

Abbildung 26 ist die Verrohrung der ATR-Einheit sowie die Positionen der wichtigsten Temperaturmessstellen, Ventilpositionen und Synthesegasentnahmestellen dargestellt. Tabelle 19 gibt einen Überblick über die dazugehörigen Bezeichnungen der Temperaturmessstellen und die Funktion der Ventile. Für die Bestimmung des H₂S-Gehaltes im Synthesegas wurden zwei Entnahmestutzen vorgesehen. Damit konnte sowohl der Schwefelgehalt vor dem Entschwefelungsreaktor (Gasentnahme b) als auch nach dem Entschwefelungsreaktor (Gasentnahme a) bestimmt werden. Außerdem erfolgte über die Gasentnahme b die Messung der Synthesegaszusammensetzung. Die Bestimmung der Gaskonzentrationen CO, CO₂, C₂H₂ und CH₄ wurde hierbei mittels nichtdispersiver Infrarot-Spektroskopie (NDIR) durchgeführt. Der Wasserstoffgehalt wurde dagegen mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt. Weitere Angaben zu den eingesetzten Gasanalysatoren sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Technische Daten zu eingesetzten Gasanalysatoren

Komponente	CO	CO ₂	C ₂ H ₂	CH ₄	H ₂
Messverfahren	NDIR	NDIR	NDIR	NDIR	Wärmeleitfähigkeitsmessung
Gasanalysatortyp	Uras 14	Uras 14	Uras 14	Uras 14	Caldos 17
Messbereich	0-30 Vol. %	0-30 Vol. %	0-3 Vol. %	0-30 Vol. %	0-80 Vol. %
Linearitätsabweichung	≤ 1 % der Messspanne	≤ 1 % der Messspanne	≤ 1 % der Messspanne	≤ 1 % der Messspanne	≤ 2 % der Messspanne
Nullpunktdrift	≤ 1 % der Messspanne pro Woche	≤ 1 % der Messspanne pro Woche	≤ 1 % der Messspanne pro Woche	≤ 1 % der Messspanne pro Woche	≤ 2 % des kleinsten realisierbaren Messbereichs pro Woche (0-25 Vol. %)
Empfindlichkeitsdrift	≤ 1 % der Messspanne pro Woche	≤ 1 % der Messspanne pro Woche	≤ 1 % der Messspanne pro Woche	≤ 1 % der Messspanne pro Woche	≤ 0,5 % des kleinsten realisierbaren Messbereichs pro Woche (0-25 Vol. %)
Nachweisgrenze	≤ 0,4 % der kleinsten Messspanne bei elektronischer T ₉₀ -Zeit=5 s (0-100 ppm)	≤ 0,4 % der kleinsten Messspanne bei elektronischer T ₉₀ -Zeit=5 s (0-100 ppm)	≤ 0,4 % der kleinsten Messspanne bei elektronischer T ₉₀ -Zeit=5 s (0-200 ppm)	≤ 0,4 % der kleinsten Messspanne bei elektronischer T ₉₀ -Zeit=5 s (0-100 ppm)	≤ 1 % des kleinsten realisierbaren Messbereichs bei elektronischer T ₉₀ -Zeit=0 s (0-25 %)

Die Thermoelemente TT-146, TT-147, TT-175, TT-176 bzw. TIC-005, TIC-181, TIC-182, TIC-183 sind innerhalb der Behälter in verschiedenen Querschnittssegmenten angeordnet, wobei deren Mittelwert zur Charakterisierung der Anlage herangezogen wurde. Die Positionen der Thermoelemente innerhalb des Reformerkatalysators (TT-138 bis TT-145) sind in Abbildung 27 visualisiert. Wie daraus hervorgeht, wurde die benötigte Katalysatoroberfläche mittels zweier Monolithe realisiert.

Der in Abbildung 25 auf der linken Seite dargestellte Behälter 1 setzt sich aus dem statischen Mischer und Verteiler, dem Reformierungsreaktor und dem Gas-Gas-Wärmeübertrager zusammen. Im oberen Bereich ist der statische

Mischer angeordnet, in dem 23 Mischbleche implementiert sind. In Abbildung 28 ist eines dieser Mischbleche dargestellt. Der darunter positionierte

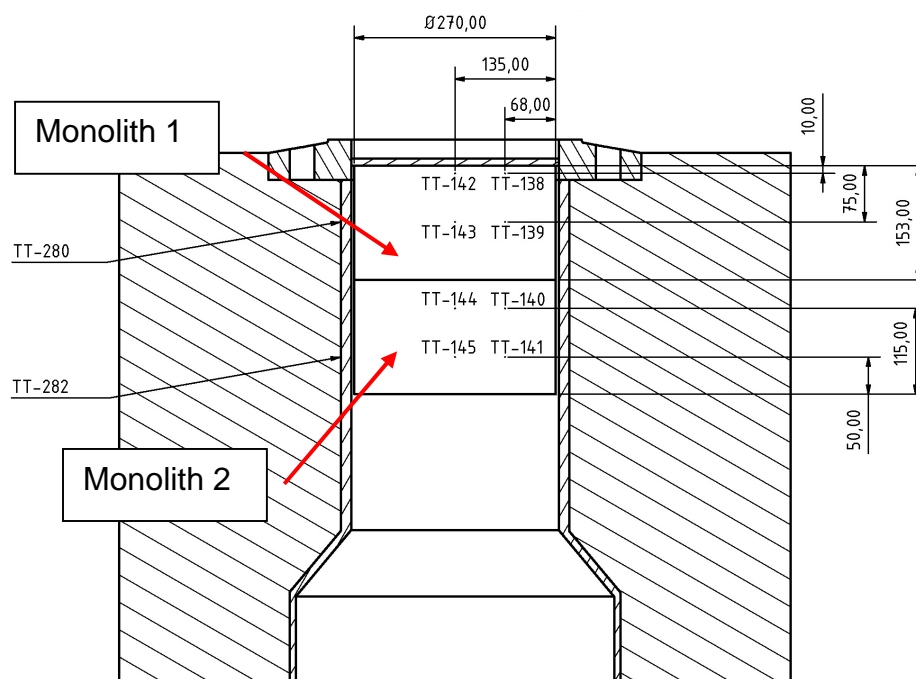


Abbildung 27: Thermoelementpositionen innerhalb des Katalysatorträgers

Verteiler ist durch einen Flansch mit dem Katalysatorgehäuse des Reformierungsreaktors verbunden, mit Hilfe dessen ein Austausch des Katalysators erfolgen kann. Um in diesem Bereich dennoch eine Dichtheit bei ca. 900 °C zu gewährleisten, wurde die Dichtverbindung mittels Schweißlippendichtung realisiert. Als Träger des Katalysators wurden zwei metallische Monolithen mit einem Durchmesser von 270 mm und einer Länge von 152 mm verwendet, wobei der Trägerwerkstoff sich wie folgt zusammensetzt: Cr: 14,7-16,4 wt%, Al: 5,0-6,0 wt%, C: <0,08 wt%, Mn: <0,8 wt%, Si: <0,8 wt%, S: <0,01 wt% und Fe: Rest. Der eingesetzte Washcoat ist ein Mischmetalloxid, welcher auf Aluminiumoxid, Siliziumoxid und Cerdioxid basiert. Als Katalysator wurde eine Mischung aus Edelmetallen wie Platin, Palladium, Rhodium und Ruthenium verwendet. Genauere Informationen zu den eingesetzten Monolithen waren nicht zugänglich und Geheimnis des Katalysatorherstellers. Abbildung 29 zeigt einen der Monolithen im eingebauten Zustand. Für die Befestigung wurden unterhalb der Katalysatoren drei Auflagepunkte vorgesehen, wobei Bypassströmungen zwischen den Monolithen und dem Gehäuse mittels Vermiculit-Matten verhindert wurden. Diese dehnen sich nach der ersten Erwärmung aus und bilden somit eine feste Verbindung mit geringer Permeabilität. Um die Verteilerbleche vor der hohen Temperatur des Katalysators zu schützen, wurde ein keramischer Schaum aus zirkoniumdioxid-verstärktem Aluminiumoxid (ZTA) mit einer Stärke von 25 mm als Strahlungsschild oberhalb des Katalysators vorgesehen. Abbildung 30 zeigt das Strahlungsschild vor seinem Einbau.

Nach der autothermen Reformierung strömt das ca. 750 °C heiße Synthesegas durch ein Verbindungsrohr zum Gas-Gas-Wärmeübertrager, wobei es mittels zweier Lochbleche nach der Querschnittserweiterung gleichmäßig oberhalb der 476 Wärmeübertragerrohre verteilt wird (siehe Abbildung 31).

Nach der ersten Abkühlstufe verlässt das ca. 450 °C heiße Synthesegas Behälter 1 und wird in der nachfolgenden Rohrleitung aufgeteilt. Ein Teilstrom

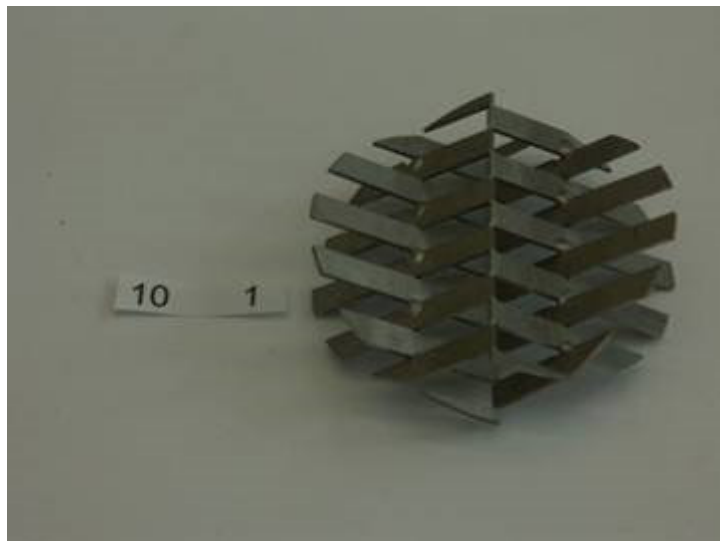


Abbildung 28: Mischblech in Mischer X-102

des Synthesegases wird direkt Behälter 2 zugeführt, wobei der zweite Teilstrom über den Bypass unterhalb des Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers geleitet wird (siehe Abbildung 26).

Die Aufteilung erfolgt mittels des Regelventils XV-005, wobei das Handventil HV-010 als zusätzlicher Druckverlust dient. Somit ist es möglich trotz starkem Temperaturabfall im Gas-Thermoöl-Wärmeübertrager bei Teillastbetrieb die Eintrittstemperatur des Entschwefelungsreaktors konstant zu halten.

Um eine gründliche Vermischung beider Prozessströme zu gewährleisten, ist unterhalb des Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers ein Mischraum vorgesehen in den die zuvor aufgeteilten Bypassströme tangential zugeführt werden (siehe

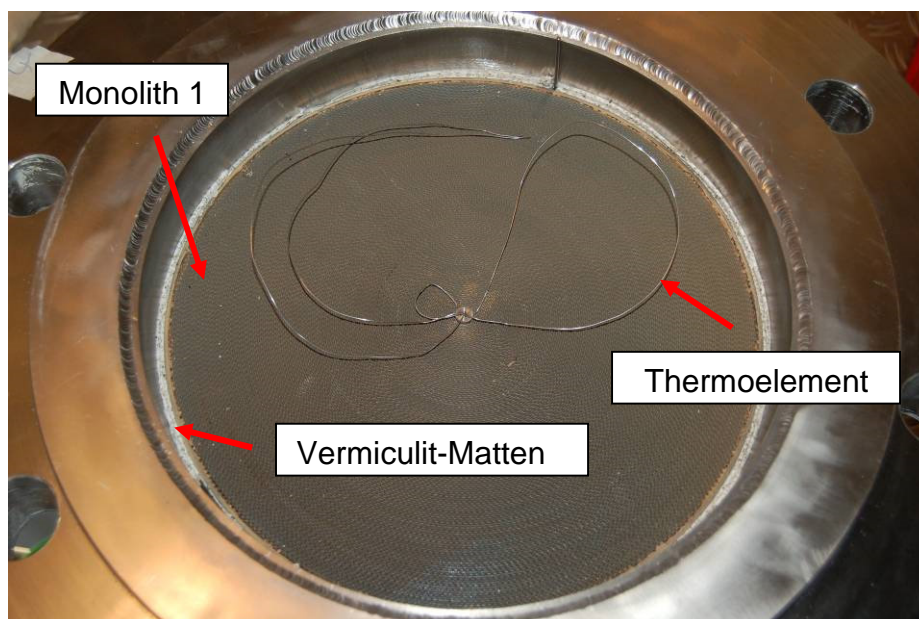


Abbildung 29: Monolith im eingebauten Zustand

Kapitel 6.5). Der nachgeschaltete Entschwefelungsreaktor hat ein Volumen von 140 l ZnO-Schüttgut. Dieses wurde vom Hersteller für eine Raumge-



Abbildung 30: Strahlungsschild vor Einbau

windigkeit von 4.000 h^{-1} festgelegt, um einen möglichst späten H_2S -Durchbruch bei Sättigung des Zinkoxids zu gewährleisten [99]. Für die Befüllung sowie den Austausch des Zinkoxids ist im Mischraum sowie am Boden des Entschwefelungsreaktors jeweils ein Stutzen vorgesehen. Nach Verlassen des Entschwefelungsreaktors wird wie auch nach Austritt aus Behälter 1 der entschwefelte Synthesegasstrom aufgeteilt. Ein Teilstrom wird

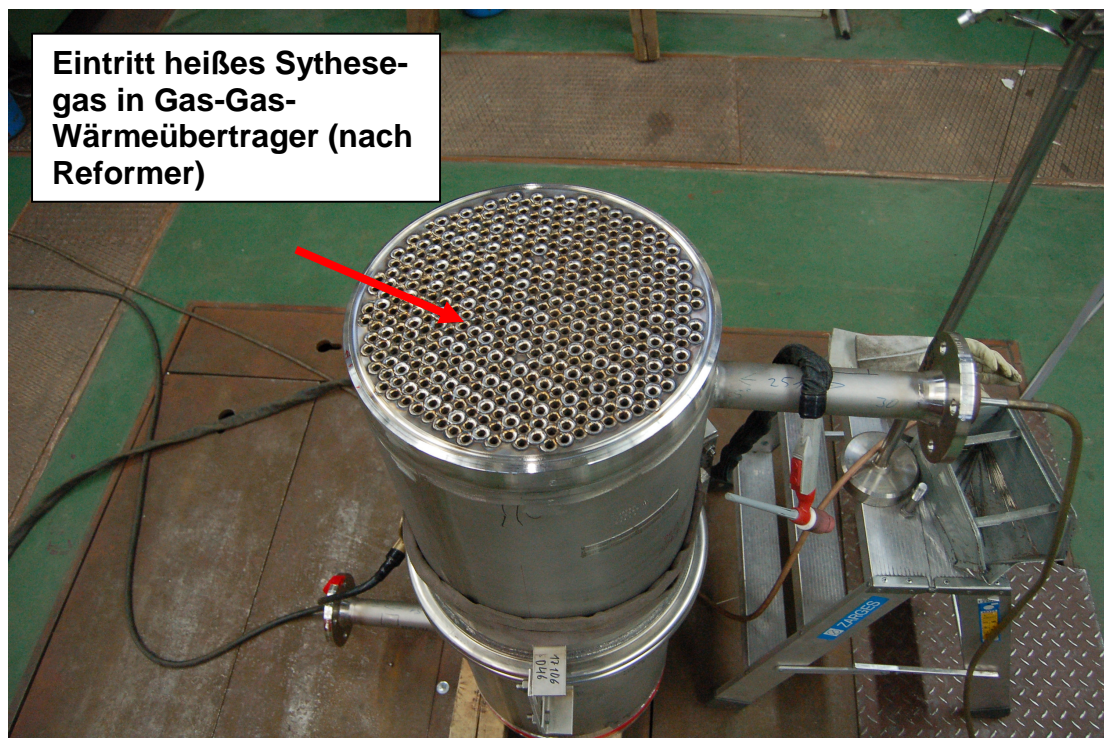


Abbildung 31: Gas-Gas-Wärmeübertrager vor Endmontage

sekundärseitig dem Gas-Gas-Wärmeübertrager zugeführt, wohingegen der zweite Teilstrom hinter dem Wärmeübertrager beigemischt wird. Die Aufteilung des Stromes erfolgt über das Regelventil HIC-009.

Abbildung 32 zeigt die ATR-Einheit nach der Fertigstellung. Zur Vermeidung von Wärmeverlusten wurden beide Behälter sowie alle heißen Rohrleitungen gedämmt. Die Isolierung von Behälter 1 wurde dabei mittels einer Keramikfasermatte mit einer Stärke von 100 mm und einer Wärmeleitfähigkeit zwischen $0,15-0,27 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ sowie einer Lage Steinwolle-Drahtnetzmatte mit einer Stärke von 100 mm und einer Wärmeleitfähigkeit von $0,043 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ausgeführt. Behälter 2 wurde aufgrund der niedrigeren Temperaturen ausschließlich mit Steinwolle-Drahtnetzmatte mit einer Stärke von 100 mm gedämmt.

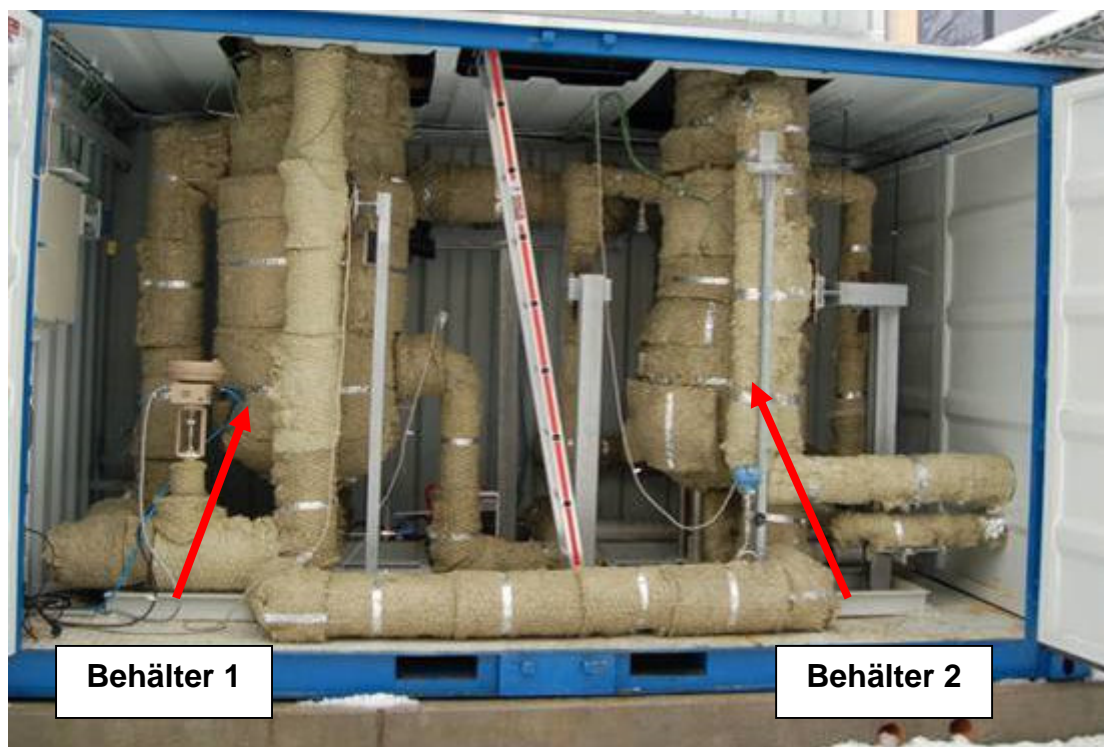


Abbildung 32: ATR-Einheit nach Fertigstellung

7 Realisierung des Fuel Processing Modules

7.1 Konstruktiver Aufbau des Fuel Processing Modules

Das Fuel Processing Module wurde nach Abbildung 33 umgesetzt, wobei alle wesentlichen Komponenten in vier 15 ft Containern installiert wurden. Dabei sind die FPM-Komponenten wie folgt bezeichnet:

- Ø ATR-Einheit (1)
- Ø Heat Cell (2)
- Ø Dampf-Diesel-Mischer (3)

Ferner wurden für den Betrieb des FPMs weitere Peripheriekomponenten benötigt. Zu diesen gehören:

- Ø Druckluftanlage mit Druckluftspeicher und Trockner (4)
- Ø Dampferzeuger (5)
- Ø Thermoölkühler (6)
- Ø Dieseltank (7)
- Ø Elektroschaltschrank (8) und Systemschaltschrank (9)
- Ø Fackel (10)

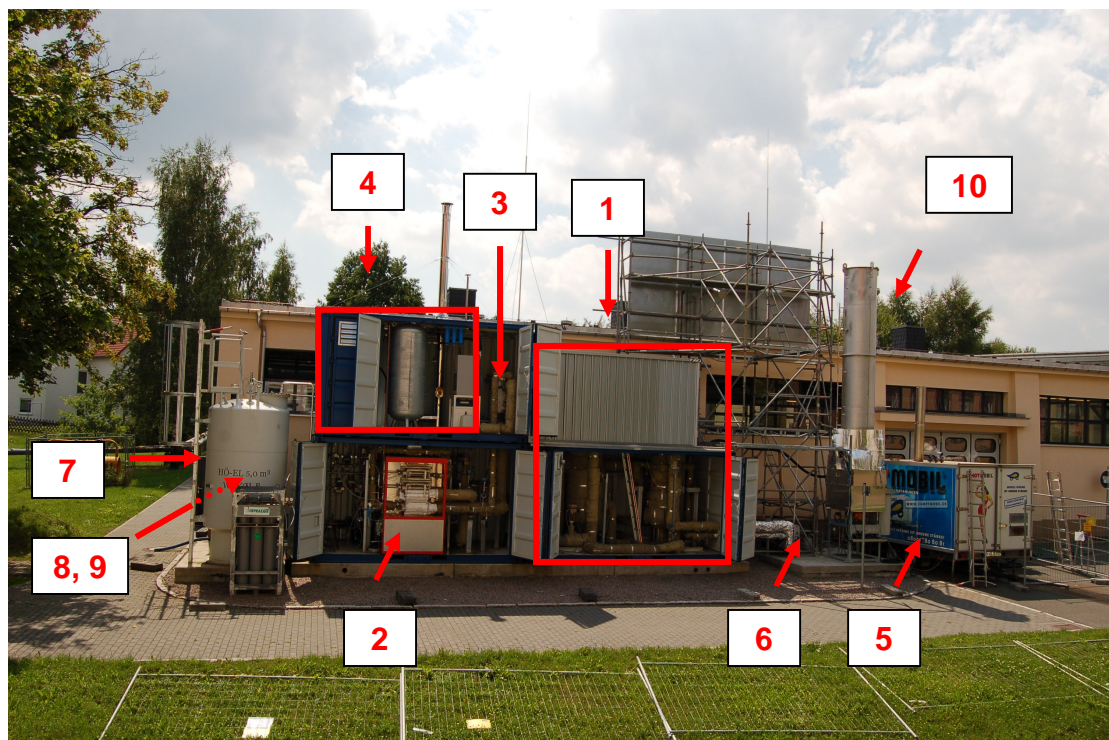


Abbildung 33: Konstruktive Umsetzung des Fuel Processing Modules

Im Folgenden werden alle FPM-Peripheriekomponenten detailliert beschrieben.

7.1.1 Heat Cell

Die Heat Cell ist eine Wärmeübertragereinheit, welche von der Universität Erlangen entwickelt und vom Ingenieurbüro Issendorff gefertigt wurde. Sie ist in Abbildung 34 dargestellt. Wie daraus ersichtlich wird, besteht die Heat-Cell

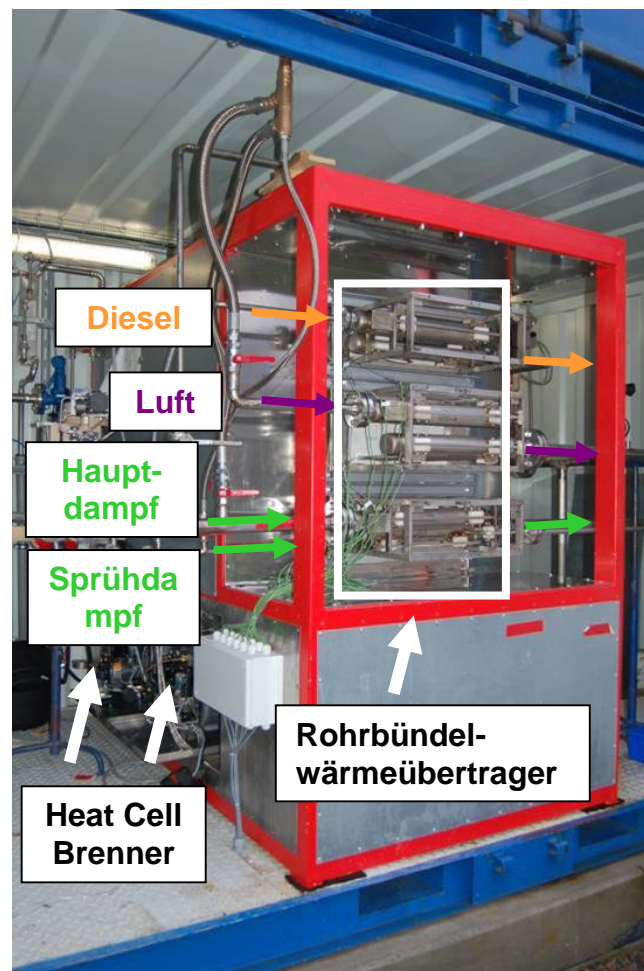


Abbildung 34: Heat Cell mit Rohrbündelwärmeübertragern

im Wesentlichen aus ihrem Gehäuse, drei Rohrbündelwärmeübertragern und zwei Ölbrennern, mit denen die Aufheizung der Prozessmedien erfolgt.

Die Ölbrenner sind seitlich des Heat-Cell-Brennraums im unteren Bereich positioniert. Sie werden zweistufig mit einer Leistung von jeweils 39 kW und 56 kW betrieben. Zur Aufheizung der Rohrbündelwärmeübertrager strömen die heißen Abgase senkrecht durch die einzelnen Rohrbündel und verlassen die Heat Cell oberhalb der Container. Eine detaillierte Darstellung der Abgasführung durch die Rohrbündelwärmeübertrager ist in Abbildung 35 visualisiert.

Die Austrittstemperaturen der Prozessströme betragen hierbei:

Ø Diesel: ~100 °C

Ø Luft: 450 °C

Ø Dampf: 550 °C

Nach der Aufheizung der Prozessströme Dampf und Diesel erfolgt eine Mischung im Mischer X-103. Dieser nutzt eine Zweistoffdüse zur Versprühung des Diesels mittels einer geringen Menge des Dampfstromes. Dafür wird

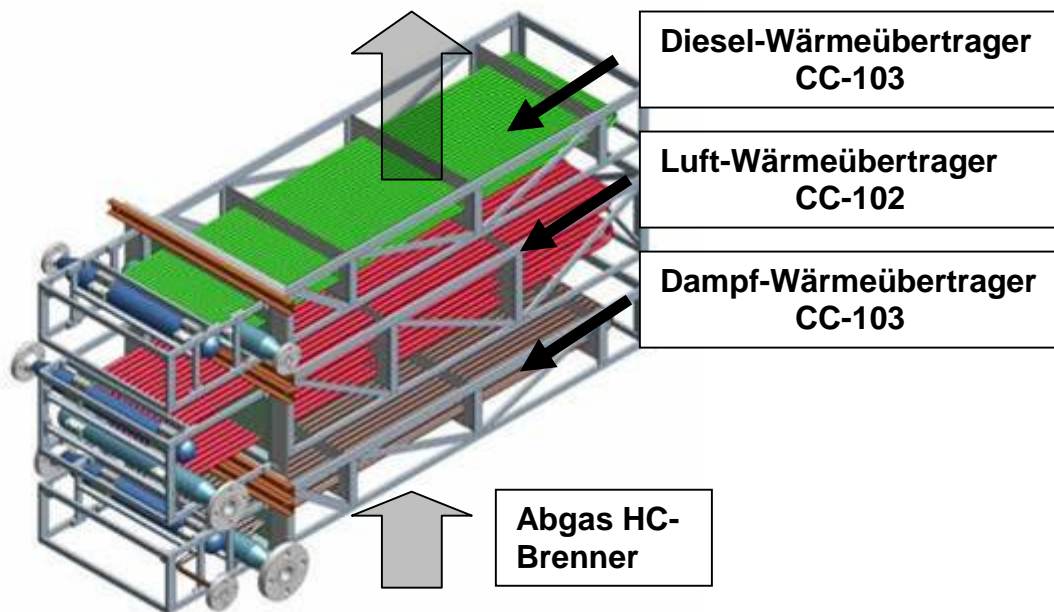


Abbildung 35: Abgasführung Heat Cell

der Dampfstrom vor dem Eintritt in den in der Heat Cell implementierten Wärmeübertrager CC-100 aufgeteilt und durch eine separate Windung des Dampf-Wärmeübertragers geleitet.

7.1.2 Dampf-Diesel-Mischer X-103

Der Dampf-Diesel-Mischer wurde von der Firma aDROP Feuchtemeßtechnik GmbH entwickelt und dient zur Verdampfung des Diesels sowie dessen Vermischung mit überhitztem Dampf. Abbildung 36 zeigt einen Querschnitt des Mixers. Der Diesel- und der Spray-Dampfstrom werden an der Oberseite des Mixers eingebracht und mittels einer Zweistoffdüse versprüht. Der Hauptdampfstrom wird ebenfalls an der Oberseite des Mixers eingebracht, allerdings in einem separaten Abschnitt des Behälters, in dem er mittels Bohrungen an der Oberseite des Hauptbehälters gleichmäßig verteilt wird. Im Hauptbehälter erfolgt die Verdampfung des versprühten Diesels sowie dessen Mischung mit dem Hauptdampfstrom. Anschließend verlässt das Gemisch den Mischer durch den Stutzen in der Mitte des Behälters.

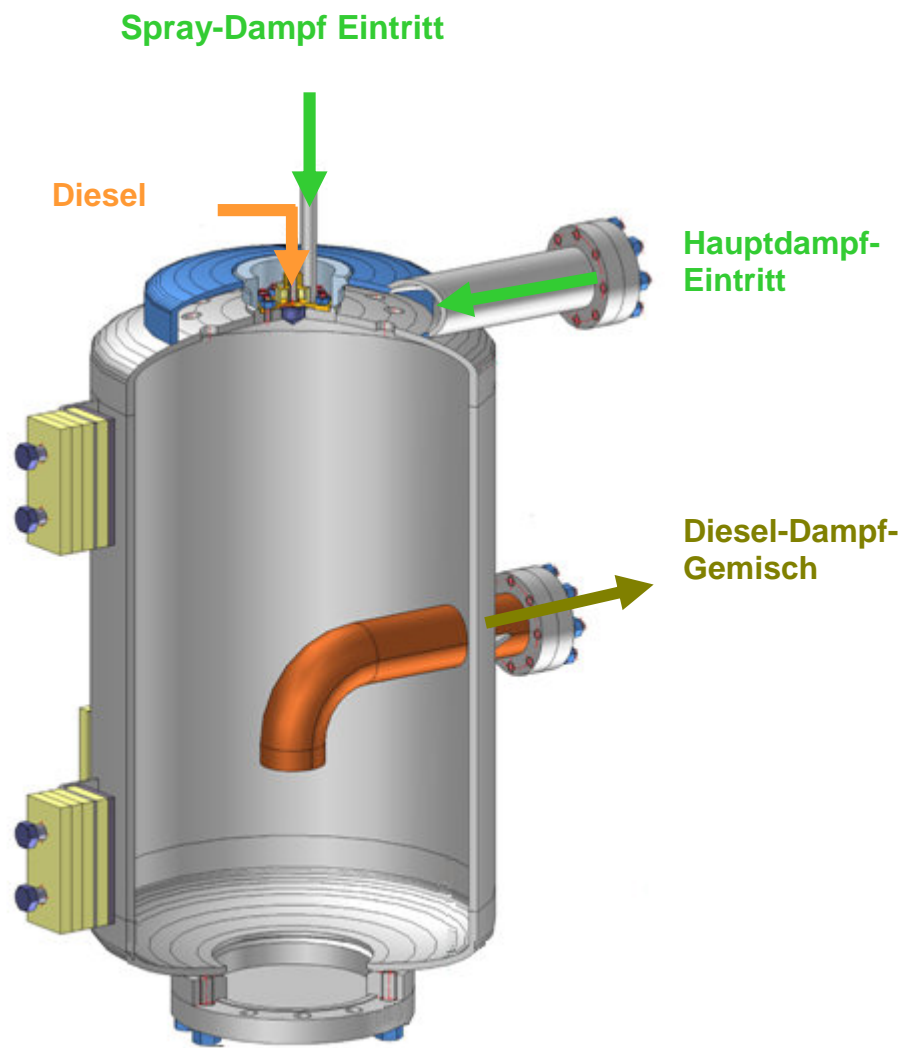


Abbildung 36: Dampf-Diesel-Mischer X-103

7.1.3 Beschreibung der An- und Abfahrvorgänge des FPMs

Beim Betrieb des Fuel Processing Modules wird zwischen drei verschiedenen Prozessmodi unterschieden, die beim An- und Abfahrvorgang nacheinander durchfahren werden. Diese Modi sind:

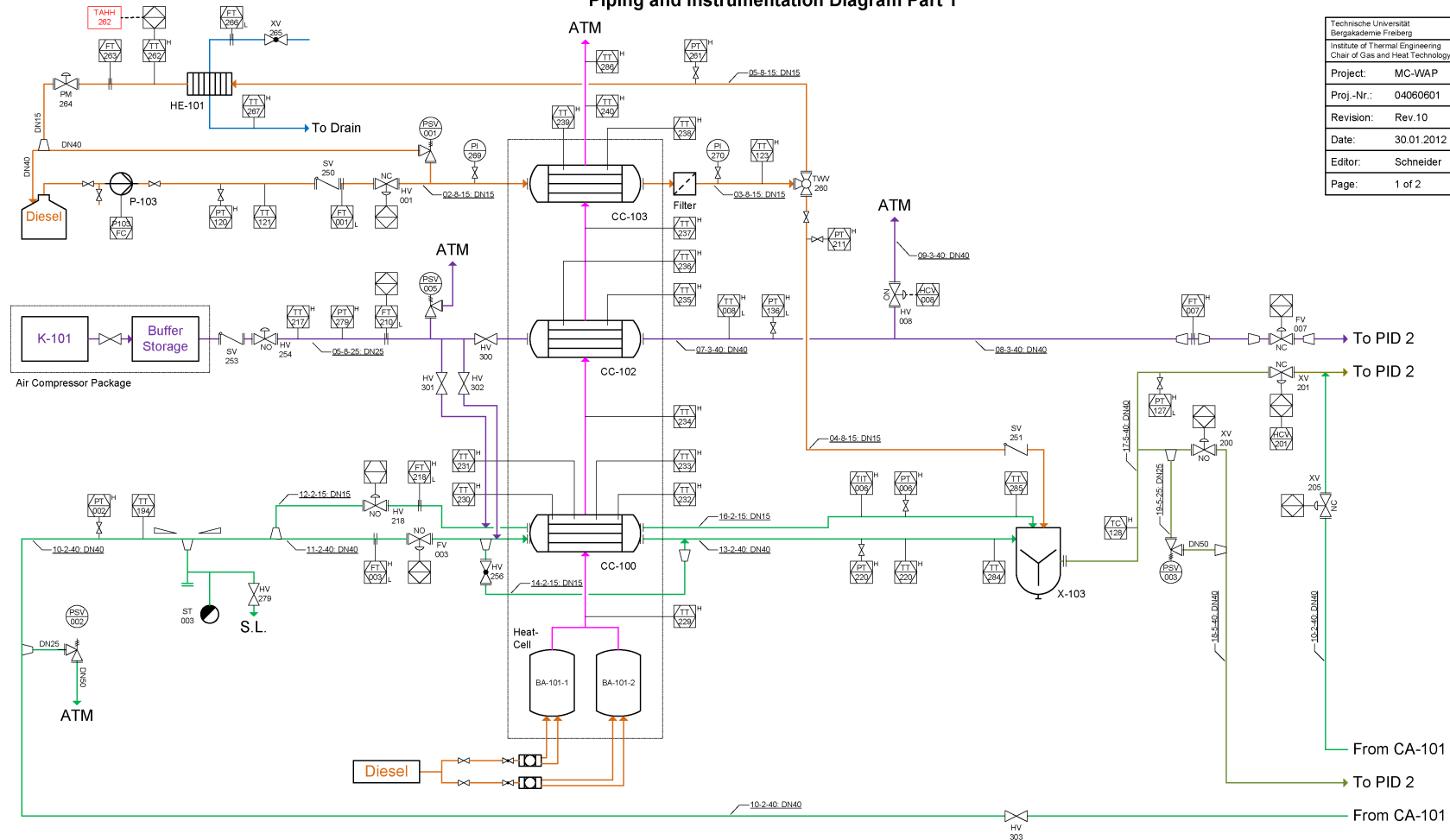
- Ø Luft Mode (LM)
- Ø Dampf Mode (DM)
- Ø Normalbetrieb (NB)

Diese Prozessabläufe werden nachfolgend mittels des R&I Fließbildes (Abbildung 37 und Abbildung 38) detailliert beschrieben.

Bei Prozessstart befindet sich die Anlage im kalten Zustand und muss auf Betriebstemperatur aufgeheizt werden. Dies geschieht mit Hilfe der Heat Cell im **Luft Mode**. Bevor die Heat Cell in Betrieb genommen werden kann, muss die Durchströmung aller Heat-Cell-Wärmeübertrager sichergestellt werden. Dafür erfolgt der Start des Schnelldampferzeugers, welcher den nachgeschalteten Dampfspeicher ~4 h mit Dampf belädt. Der Dampfspeicher hat ein Fassungsvermögen von 2000 l und ist in der Lage sowohl Dampfschwankungen zu kompensieren als auch bei Ausfall des Dampferzeugers die Anlage durch Dampfspülung in einen sicheren Zustand zu bringen. Ferner wird die Fackel in Betrieb genommen, welche neben dem Zündbrenner zwei zusätzliche Stützbrenner besitzt. Die Feuerungsleistung beträgt hierbei insgesamt 750 kW. Aus sicherheitstechnischen Gründen muss während des gesamten Prozesses die Fackel immer in Betrieb sein, da alle Gase, die die ATR-Einheit durchströmen, das FPM durch die Fackel verlassen. Damit verbunden ist die Funktion des Ventils PIC-004. Dieses ist nur offen, wenn die Fackel in Betrieb ist und dient dazu, den Druck in der ATR-Einheit einzustellen und somit den Gegendruck des FCMs zu simulieren.

Vor der Zündung der Heat-Cell-Brenner wird der Heat-Cell-Wärmeübertrager CC-103 mit Diesel durchflossen, wobei eine Exzentrerschneckenpumpe den Brennstoff aus einem 5000 l Tank ansaugt. Die Messung des Brennstoffmassenstroms, welcher der Heat Cell zugeführt wird, erfolgt mittels des Coriolisdurchflussmessers FT-001, dessen Genauigkeit 0,1-0,2 % des Messwertes beträgt. Nach dem Durchströmen der Heat Cell erfolgt eine Rückführung des Brennstoffes über das 3-2-Wegeventil TWV-260 in den Tank. In der Rückführung ist der Coriolisdurchflussmesser FT-263 positioniert, der den Massenstrom des zurückfließenden Brennstoffes bestimmt. Je nach Versuchskampagne wurde der dem Prozess zugeführte Brennstoffmassenstrom entweder über die Differenz aus Zustrom (FT-001) und Rückstrom (FT-263) oder direkt über den Massendurchflussmesser FT-001 gemessen, falls keine Rückführung zum Tank erfolgt. In der Rückführleitung ist außerdem ein Wärmeübertrager (HE-101) installiert, welcher den aufgeheizten Diesel vor Tankeintritt auf unter 60 °C abkühlt. Der Wärmeübertrager wird sekundärseitig mit Wasser gekühlt, weshalb das Regelventil XV-265 beim Betrieb der Anlage immer geöffnet ist. Neben der Durchströmung des Diesel-Wärmeübertragers

Piping and Instrumentation Diagram Part 1



Technische Universität Bergakademie Freiberg Institute of Thermal Engineering Chair of Gas and Heat Technology
Project: MC-WAP
Proj.-Nr.: 04060601
Revision: Rev.10
Date: 30.01.2012
Editor: Schneider
Page: 1 of 2

Abbildung 37: R&I Fließbild des Fuel Processing Modules (Teil 1)

Piping and Instrumentation Diagram Part 2

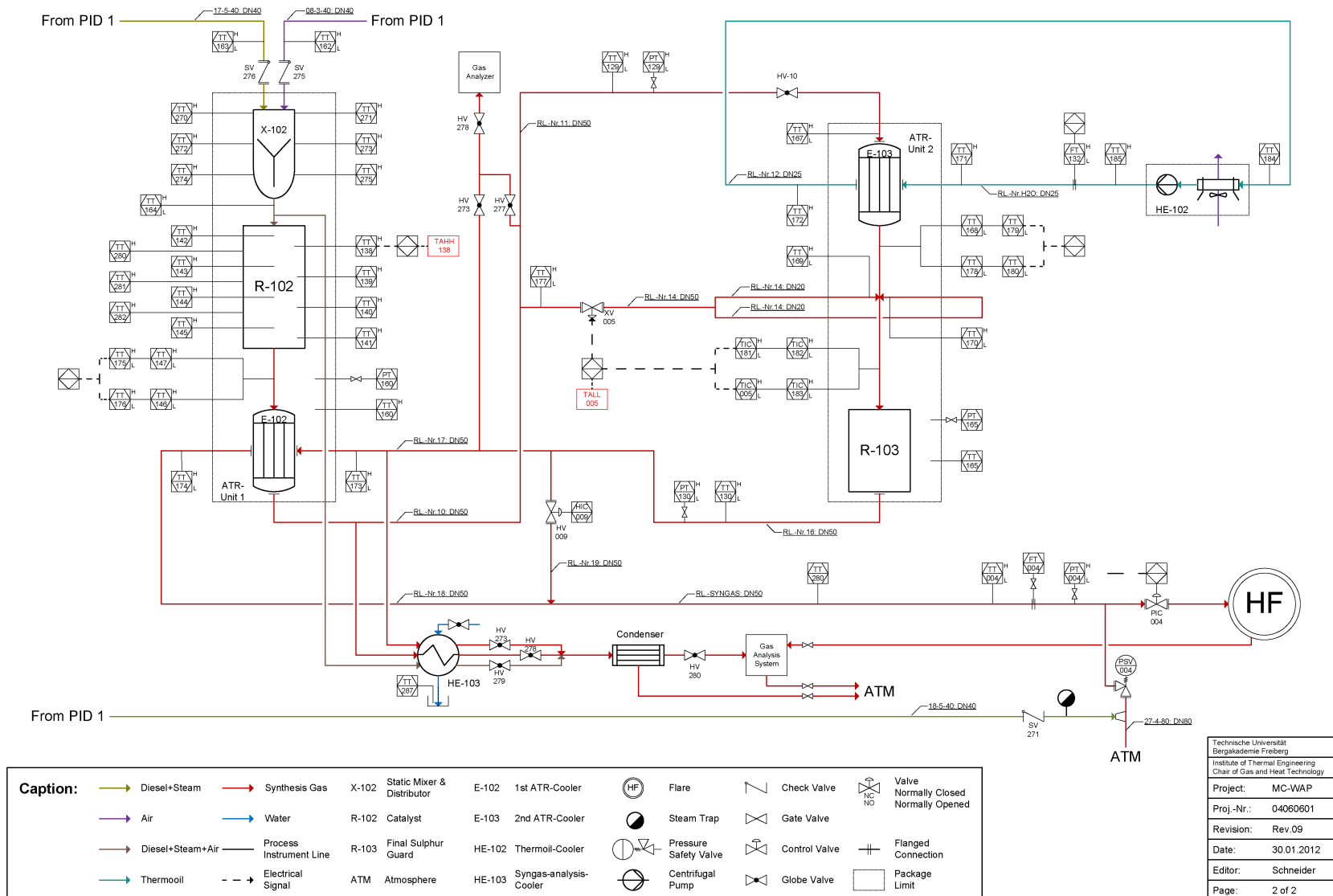


Abbildung 38: R&I Fließbild des Fuel Processing Modules (Teil 2)

CC-103 mit Diesel fließt auch durch den Luft-Wärmeübertrager CC-102 und den Dampf-Wärmeübertrager CC-103 Luft. Der Hintergrund der Luftdurchströmung des Wärmeübertragers CC-103 liegt darin begründet, dass im Anfahrprozess alle nachgeschalteten Rohrleitungen noch kalt sind und zur Kondensation des Dampfes führen würden. Deshalb erfolgt eine Vorwärmung mit Luft, wofür die Ventile HV-301 und HV-302 geöffnet werden und die Ventile HV-218 und FV-003 geschlossen bleiben. Während dieses Prozessschrittes werden beide Luftströme der ATR-Einheit zugeführt, wobei die Ventile HV-008 und XV-200 komplett geschlossen und die Ventile FV-007 und XV-201 voll geöffnet sind. Die Zündung der Heat-Cell-Brenner erfolgt wenn alle Wärmeübertrager der Heat Cell durchflossen werden. Bei diesem Vorgang werden abgesehen von den Dieselleitungen alle prozessrelevanten Rohrleitung des Fuel Processing Modules mit Luft durchströmt und vorgeheizt. Wird am Thermoelement TC-128 in der Leitung zwischen dem Mischer X-103 und der ATR-Einheit eine Temperatur von 200 °C erreicht, werden die Ventile HV-301 und HV-302 geschlossen und die gesamte Luft durch den Luftwärmeübertrager CC-102 geleitet. Außerdem werden die Ventile HV-218, FV-003, XV-200 komplett geöffnet, das Ventil XV-201 dagegen geschlossen. Durch diese Ventilstellungen strömt der Dampf durch den Dampf-Wärmeübertrager und wird anschließend an die Umgebung abgeführt.

Sobald sich im Entschwefelungsreaktor eine Temperatur von 150 °C einstellt, werden die Ventile HCV-008 und XV-201 vollständig geöffnet und die Ventile FV-007 und XV-200 komplett geschlossen. Diese Schaltvorgänge stellen den Beginn des **Dampf Modes** dar. Dadurch durchströmt die Luft weiterhin durch die Heat Cell und wird nachfolgend an die Umgebung abgeführt, während der Dampf nun die ATR-Einheit weiter aufheizt. Außerdem wird das Rückkühlsystem HE-102 gestartet, um ein Überhitzen des Thermoöls zu vermeiden.

Bei einer Temperatur von ~500 °C im Reformer wird in den **Normbetrieb** übergegangen, wobei über das 3-2-Wegeventil TWV-260 dem Prozess so viel Diesel zugeführt wird, dass die Brennstoffleistung 50 %-Betriebslast entspricht. Danach wird das Ventil FV-007 soweit geöffnet, bis im Katalysator des Reformierungsreaktors eine Reaktion durch Temperaturerhöhung ersichtlich wird. Anschließend erfolgt die Anpassung der O/C- und S/C-Verhältnisse durch die Ventile HV-218, FV-003 und FV007 sowie eine Schrittweise Erhöhung aller Prozessströme bis zum Volllastbetrieb. Die Messung der Massenströme erfolgt hierbei durch die Blenden FT-003 und FT-218 für Dampf und FT-007 für Luft. Die Genauigkeit der Blendenmessung beträgt 1,5 % des Messwertes. In Tabelle 21 wird eine Übersicht über die wichtigsten eingesetzten Durchflussmessgeräte gegeben.

Das Abfahren der Anlage erfolgt in umgekehrter Reihenfolge wie der Anfahrprozess. Hierbei wird zunächst der Diesel mittels des 3-2-Wegeventils komplett in den Tank zurückgeführt sowie das Ventil FV-007 geschlossen und das Ventil HCV-008 geöffnet. Dadurch wird die ATR-Einheit mit Dampf gespült und die Luft an die Umgebung abgeführt. Zur Regenerierung des Katalysators erfolgt anschließend eine stoßweise Zuführung von Luft, um Rußablagerungen im Katalysator zu zersetzen. Diese Reaktionen sind durch Temperaturerhöhungen der Thermoelemente innerhalb des Katalysators erkennbar. Wenn keine Reaktionen auf die Luftstöße mehr erkennbar sind, wird der Luftstrom kontinuierlich erhöht, bis auch hier keine Temperaturerhöhungen mehr

Tabelle 21: Übersicht über eingesetzte Durchflussmessgeräte

Messgröße	Messverfahren	Messbereich	Messgenauigkeit	Bezeichnungen
Massenstrom	Coriolis-Massendurchflussmessung	0-300 kg/h	$\pm 0,35 \%$ (50,0 kg/h) $\pm 0,39 \%$ (45,1 kg/h) $\pm 0,44 \%$ (40,2 kg/h) $\pm 0,50 \%$ (35,3 kg/h) $\pm 0,59 \%$ (30,0 kg/h) $\pm 0,69 \%$ (25,5 kg/h)	FT-001, FT-263
Massenstrom	Blendenmessung	0-30 kg/h	$\pm 1,5 \%$ des Messwertes	FT-218
Massenstrom	Blendenmessung	0-250 kg/h	$\pm 1,5 \%$ des Messwertes	FT-210, FT-007, FT-003

erkennbar sind. Anschließend werden beide Heat-Cell-Brenner abgeschaltet und die Heat Cell mit den Prozessströmen Diesel, Luft und gesättigtem Dampf weiter abgekühlt. Wird in der ATR-Einheit eine Temperatur von ca. 150 °C unterschritten erfolgt das vollständige Schließen der Ventile HV-218 und FV-003, wodurch die Dampfspülung des Systems unterbunden wird. Stattdessen erfolgt eine weitere Abkühlung mit Luft. Hierbei werden auch die Ventile HV-301 und HV-302 geöffnet, um sowohl den Dampf-Wärmeübertrager der Heat Cell als auch die dampfbeaufschlagten Rohrleitungen zwischen Heat Cell und Diesel-Dampf-Mischer zu kühlen und Dampfdruckstände zu entfernen. In diesem Zusammenhang wird das Fuel Processing Module so lange gekühlt bis diverse Grenztemperaturen unterschritten sind. Zu diesen gehören die Wandtemperatur von 80 °C am Diesel-Wärmeübertrager (TT-238, TT-239), die Wandtemperaturen von 200 °C am Luft- und Dampf-Wärmeübertrager (TT-235, TT-236) sowie eine Dieseltemperatur von 40 °C am Austritt des Diesel-Wärmeübertragers (TT-123). Sobald diese Temperaturen unterschritten sind kann der Durchfluss der Kühlmedien gestoppt werden. Dabei wird die Dieselpumpe P-103 abgeschaltet sowie die Ventile HV-254, XV-265, HV-301 und HV-302 geschlossen. Außerdem werden die Fackel sowie das Rückkühlsystem HE-102 ausgeschaltet. In diesem Zustand kühlt das System ohne zusätzliche Kühlung auf Umgebungstemperatur ab.

7.2 Sicherheitskonzept des Fuel Processing Modules

Neben der verfahrenstechnischen Funktionalität hat der sichere Betrieb der Anlage höchste Priorität. Deshalb wurden alle druckbeaufschlagten Komponenten des Systems sowie die verbindenden Rohrleitungen nach dem Regelwerk AD2000 ausgelegt und mittels Farbeindringverfahren und Druckprüfung auf Dichtheit und Festigkeit getestet. Zur Absicherung der einzelnen Komponenten wurden ferner mehrere Drucksicherheitsventile installiert, welche bei Überschreitung der Auslegungsdrücke der Komponenten den Druck sicher abbauen und somit ein Bersten verhindern. In folgender Tabelle 22 sind alle installierten Sicherheitsventile des FPM und deren Funktion zusammengestellt. Wie daraus ersichtlich wird, wurde für die Abführung der toxischen und brennbaren Medien (Diesel-Dampf-Gemisch und Synthesegas) eine Exschutzzone vorgesehen, in welche die Ventile PSV-003 und PSV-004 die Gase entspannen.

Tabelle 22: Übersicht der Drucksicherheitsventile des FPMs

Sicherheitsventil	Aufgabe	Bemerkung
PSV-001	Absicherung des Heat Cell Diesel-Wärmeübertragers CC-103	Druckentspannung erfolgt durch Tankrückführung
PSV-002	Absicherung des Heat Cell Dampf-Wärmeübertragers CC-100	Druckentspannung erfolgt an Atmosphäre
PSV-003	Absicherung des Diesel-Dampf-Mischers X-103	Druckentspannung erfolgt zur Exschutzzone
PSV-004	Absicherung der ATR-Einheit	Druckentspannung erfolgt zur Exschutzzone
PSV-005	Absicherung des Heat Cell Luft-Wärmeübertragers CC-102	Druckentspannung erfolgt an Atmosphäre

Wie aus Abbildung 39 ersichtlich wird, ist die Exschutzzone oberhalb der eigentlichen Anlage angeordnet und zudem mit 4 m weit genug von der Fackel entfernt, um ein Entzünden zu verhindern.

Des Weiteren wurden zwei sicherheitsgerichtete Schutzabschaltungen vorgesehen, welche die Anlage bei Fehlbetrieb automatisch in einen sicheren Zustand fährt.

Die erste Abschaltung erfolgt bei einer Temperaturüberschreitung von 900 °C im Katalysator, welche durch das Thermoelement TT-138 überwacht wird. Diese Temperatur stellt die Auslegungstemperatur der Katalysatoreinhausung dar und gleichzeitig wird in diesem Bereich die höchste Temperatur der ganzen Anlage erreicht. Deshalb bedarf der Überwachung dieser Temperatur die höchste Priorität, wodurch die komplette Sicherheitskette hinter dem Thermoelement mit der Sicherheitsanforderungsstufe SIL 2 gemäß IEC 61508 realisiert wurde.

Bei der Schutzabschaltung werden folgende Schaltvorgänge ausgeführt:

- Ø Rückführung des kompletten Diesels zum Tank durch Schaltung von TWV-260
- Ø Unterbindung der Luftzufuhr zur ATR-Einheit durch Schließen von FV-007 und Abblasen der Luft zur Atmosphäre durch Öffnen von HV-008
- Ø Spülung der ATR-Einheit mit Dampf

Zusätzlich wurden weitere Thermoelemente (TT-280, TT-281 und TT-282) zwischen Katalysatoreinhausung und Dämmung positioniert, um die Wandtemperatur manuell zu überwachen.

Die zweite sicherheitsgerichtete Schutzabschaltung ist ebenfalls als SIL 2 ausgeführt und überwacht die Dieseltemperatur in der Rückführleitung zum Tank. Wird in dieser Leitung eine Temperatur von 60 °C überschritten, wird die Dieselpumpe automatisch gestoppt und beide Heat-Cell-Brenner ausgeschaltet.

Neben den sicherheitsgerichteten Abschaltungen sind im Prozessleitsystem diverse Softwarealarme implementiert, welche die Einhaltung der Auslegungsparameter überwachen. Dadurch ist es möglich jederzeit einen manuellen NOT-AUS auszulösen und somit eine Schutzabschaltung einzuleiten. Dabei werden die Luft- und Dieselfzufuhr zur ATR-Einheit wie oben beschrieben unterbunden.

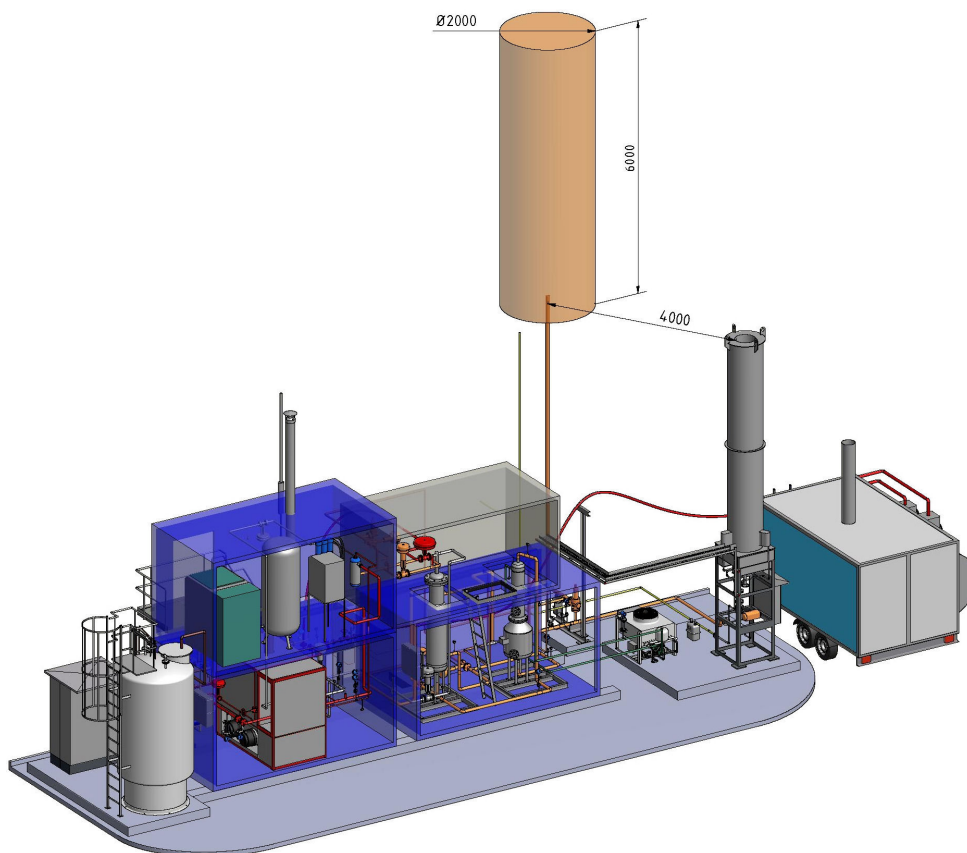


Abbildung 39: Explosionsschutzzone FPM

8 Experimentelle Charakterisierung des FPMs inklusive ATR-Einheit

Die Durchführung der experimentellen Charakterisierung des entwickelten Reformierungssystems stellte eine große Herausforderung dar. Auf der technischen Ebene werden neben der Realisierung eines sicheren Betriebes weitere Anforderungen an das FPM gestellt. Um einen Testbetrieb überhaupt durchführen zu können, mussten zusätzlich Vorkehrungen getroffen werden wie beispielsweise Blitzschutzvorrichtungen, Schallschutzvorkehrungen sowie Druck- und Dichtheitsprüfungen des gesamten Systems. Darüber hinaus wurden, aufgrund der großen Massen des FPMs und der damit verbundenen Trägheit, mehrtägige Versuchsfahrten vorgesehen, damit umfassende Kenntnisse über das Betriebverhalten erzielt werden konnten. Hierfür war ein geschultes Personal von 10 bis 12 Personen notwendig, das im Schichtbetrieb zu je drei Personen einen sicheren Betrieb gewährleistet.

Insgesamt wurden für die Charakterisierung sieben Versuchsfahrten durchgeführt. Dabei dienten die ersten vier Versuchsfahrten dazu, das System soweit zu optimieren und anzupassen, dass in den nachfolgenden Versuchsfahrten generelle Aussagen über das Systemverhalten des Reformierungssystems getroffen werden konnten. Anhand der letzten drei Versuchsfahrten V1-V3 konnten hierbei folgende Erkenntnisse gewonnen werden:

- Ø V1: Validierung der Synthesegaszusammensetzung mit den Prozesssimulationsergebnissen aus Kapitel 4
- Ø V2: Untersuchung der Synthesegaszusammensetzung bei unterschiedlichen O/C- und S/C-Verhältnissen
- Ø V3: Definition des optimalen Betriebspunktes

Ferner wurde für V1 und V2 das Systemverhalten der ATR-Einheit bei Teillast untersucht. Insbesondere wurden dabei die Synthesegas-Eintrittstemperatur am Entschwefelungsreaktor sowie die Synthesegas-Austrittstemperatur des FPMs betrachtet. In diesem Zusammenhang werden ebenfalls die Ergebnisse der H_2S -Messung am Entschwefelungsreaktoraustritt diskutiert.

Darüber hinaus wurde das Aufheiz- und Abkühlverhalten der ATR-Einheit bei V2 charakterisiert.

Zuletzt wurden in diesem Kapitel eine Energiebilanz für das FPM erstellt und damit die wesentlichen Energieverluste aufgezeigt sowie die FPM-Einbindung in das Brennstoffzellensystem diskutiert.

8.1 Optimale Betriebsweise der autothermen Reformierung

Für die Charakterisierung des FPMs sowie der ATR-Einheit wurden mehrere Versuchskampagnen durchgeführt, um die optimalen Betriebspunkte des Voll- und Teillastbetriebes zu ermitteln. Ziel war es, die in Kapitel 1 definierten Prozessparameter zu validieren bzw. an die realen Gegebenheiten so anzupassen, dass ein stabiler Betrieb der Anlage gewährleistet wird. Insbesondere sollte der Einfluss des O/C-Verhältnisses auf die vollständige Umwandlung des Diesels untersucht werden, da dieses Verhältnis im Vergleich zum S/C-Verhältnis einen wesentlich größeren Einfluss aufweist [56]. Innerhalb der

Versuchsfahrt V1 wurde die Zusammensetzung des Synthesegases bei einem konstanten S/C-Verhältnis von 3,1 sowie einem O/C-Verhältnis zwischen 0,83-0,85 analysiert. Der Hintergrund dieser Betriebsparameter ist der in Kapitel 1 ermittelten optimalen Wirkungsgrad des FPMs. Im folgender Abbildung 40 sind die experimentellen Ergebnisse der Synthesegaszusammensetzung dargestellt. Die dazugehörigen Eduktmassenströme sind in Abbildung 41 visualisiert, wobei die Brennstoffleistung des Synthesegases ~540 kW betrug. Die Leistung wurde hierbei im Vergleich zum Auslegungspunkt von 500 kW geringfügig erhöht, um eventuelle thermische Verluste zu kompensieren. Der Druck im Katalysator betrug in allen durchgeführten Versuchsfahrten jeweils 3,6 barg. Ferner wurden Gibbs-Gleichgewichtsberechnungen mit ASPEN plus durchgeführt, wobei die realen Katalysatoreintrittstemperaturen und -massenströme der Edukte berücksichtigt wurden. Als Ersatzbrennstoff für Diesel diente wie auch in Kapitel 4 n-Dodecan. Die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnung sind ebenfalls in Abbildung 40 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass

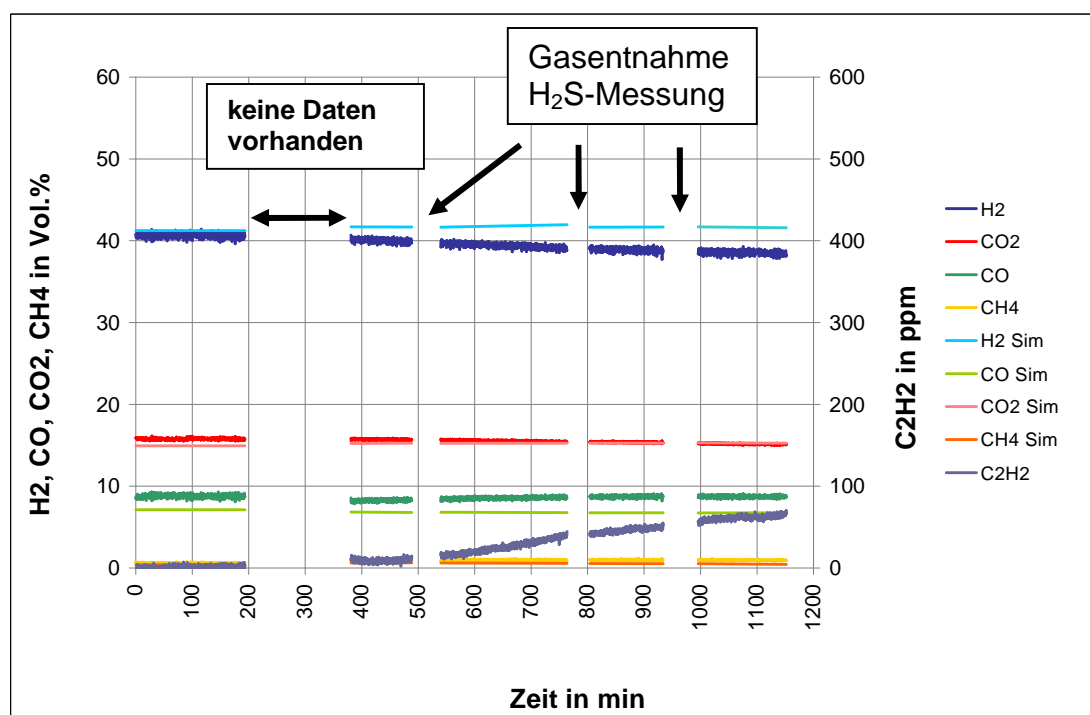


Abbildung 40: Synthesegaszusammensetzung, trocken (V1)

in den ersten 190 min die Synthesegaszusammensetzung annähernd konstant blieb und nur geringfügig von der Gleichgewichtszusammensetzung abweicht. Die Abweichung kommt dadurch zustande, dass bei der Simulation n-Dodecan als Vergleichsbrennstoff für Diesel zugrunde gelegt wurde, wohingegen sich Diesel aus vielen verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen zusammensetzt. In diesem Zeitabschnitt lagen die Wasserstoffkonzentrationen bei 40,7 Vol.-% und die Kohlenmonoxidkonzentrationen bei 8,8 Vol.-%, was nach Gl. 11 zu einem Wirkungsgrad von 67,0 % führt. Unter Berücksichtigung der sensiblen Wärme des Synthesegasstromes ergibt sich nach Gl. 12 ein Wirkungsgrad von 87,2 %. Für die Bestimmung aller experimentellen Wirkungsgrade in dieser Arbeit wurde als Aufwand für die Dampferzeugung nur die Enthalpie zur Aufheizung und Verdampfung des Wassers berücksichtigt,

da der eingesetzte Dampferzeuger für den Betrieb des FPMs überdimensioniert war und deshalb immer ein Teil des erzeugten Dampfes an die Umgebung abgeblasen werden musste. Wird anstelle des Dieselmassenstromes für die Heat-Cell-Brenner die Enthalpie der Eduktströme berücksichtigt, ergibt sich nach Gl. 13 sogar ein Wirkungsgrad von 99,3 %, welcher auf die gute Wärmedämmung des Reformierungsreaktors zurückzuführen ist. Des Weiteren kann festgehalten werden, dass nach 380 min der Wasserstoffgehalt immer weiter absank und Acetylen gebildet wurde. Acetylen stellt hierbei ein Vorläufer von Ruß dar, wobei am Ende des Versuches eine C_2H_2 -Konzentration von 70,5 ppmv erreicht wurde. Der Grund für dieses Verhalten wird aus Abbildung 42 ersichtlich, in welcher die Temperaturen der Eduktströme Dampf-Diesel-Gemisch (TT-163) und Luft (TT-162) und die Temperatur im Verteiler X-102 (TT-163) aufgetragen sind. Wie daraus zu erkennen ist, fand bereits im Verteiler eine Temperaturerhöhung durch Reaktion der Edukte statt, welche zwischen 374-462 K oberhalb der Diesel-Dampf-Gemisch-Temperatur lag. Wie in [58] beschrieben, wird bei solch hohen Temperaturen vorwiegend Ethylen gebildet, was nach [56] zu Rußablagerungen

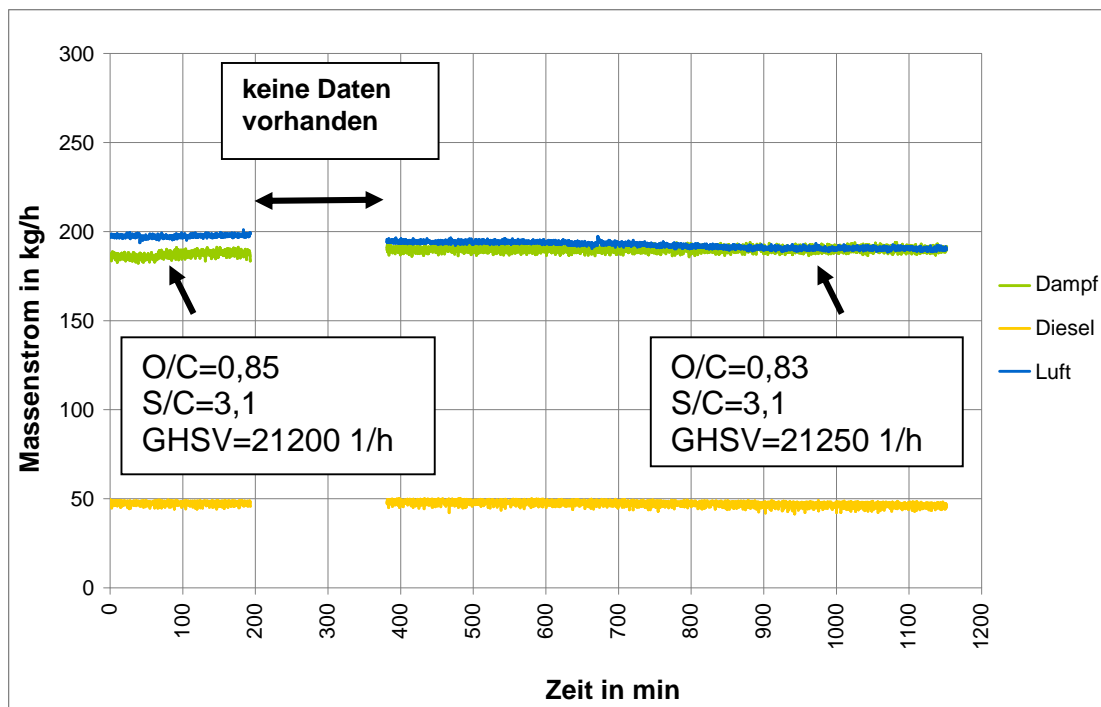


Abbildung 41: Eduktmassenströme (V1)

innerhalb des Katalysators führt. Dies kann auch anhand der Austrittstemperatur des Katalysators aus Abbildung 42 abgeleitet werden. Im Vergleich zur Temperatur am Katalysatoreintritt, welche während des gesamten Versuchs konstant blieb, stieg die Austrittstemperatur immer weiter an. Der Grund hierfür liegt in der Deaktivierung der Katalysatoroberfläche, wodurch die endotherme Wasserdampfreformierung am Austritt des Katalysators nicht vollständig abgeschlossen ist und somit kein chemisches Gleichgewicht vorliegt. Die damit verbundene, unvollständige Brennstoffumwandlung führt dementsprechend zu einem Absinken des Wirkungsgrades von 56,9 % nach Gl. 11, bzw. bei Berücksichtigung der sensiblen Wärme des Synthesegasstromes zu einem Wirkungsgrad von 76,5 % nach Gl. 12 am Ende des Versuchs.

Um den Einfluss des O/C-Verhältnisses weiter zu untersuchen, wurde innerhalb eines Dauerversuchs (V2) dessen Auswirkung bei unterschiedlichen Lastzuständen und S/C-Verhältnissen zwischen 3,0 und 3,2 näher betrachtet.

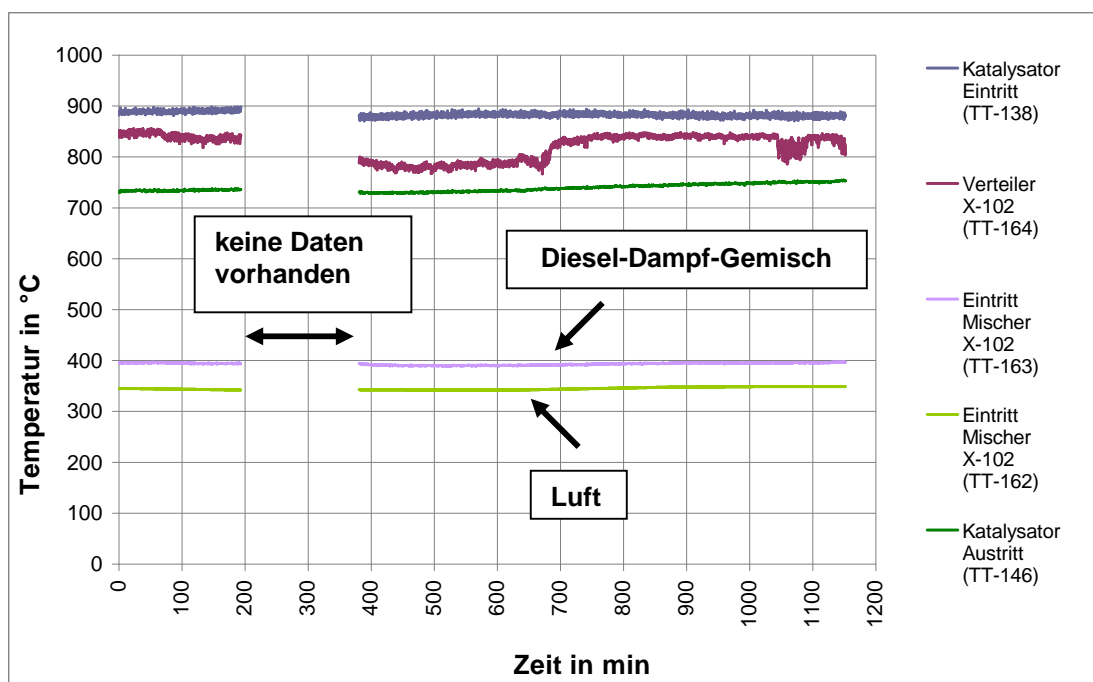


Abbildung 42: Katalysator und Mischer X-102 Temperaturen (V1)

In Abbildung 43 ist die Synthesegaszusammensetzung des Dauerversuchs dargestellt. Abbildung 44 zeigt die dazugehörigen Eduktmassenströme. Wie daraus ersichtlich wird, wurden innerhalb der Versuchsfahrt neun unterschiedliche Betriebszustände bei sechs verschiedenen Lastfällen untersucht.

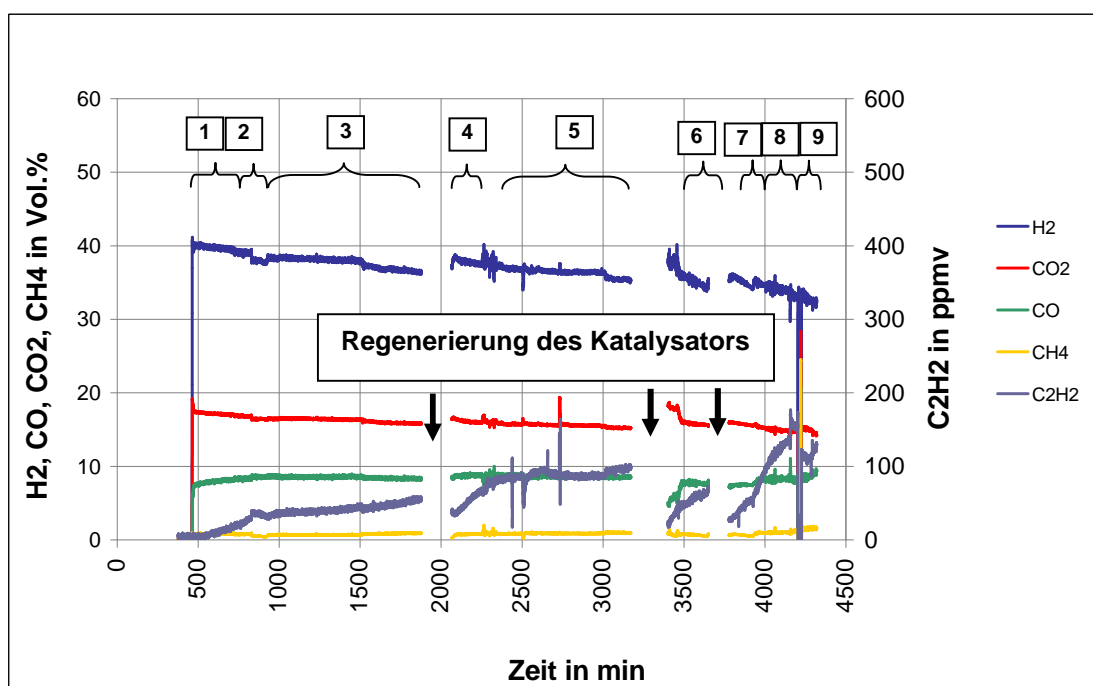


Abbildung 43: Synthesegaszusammensetzung, trocken (V2)

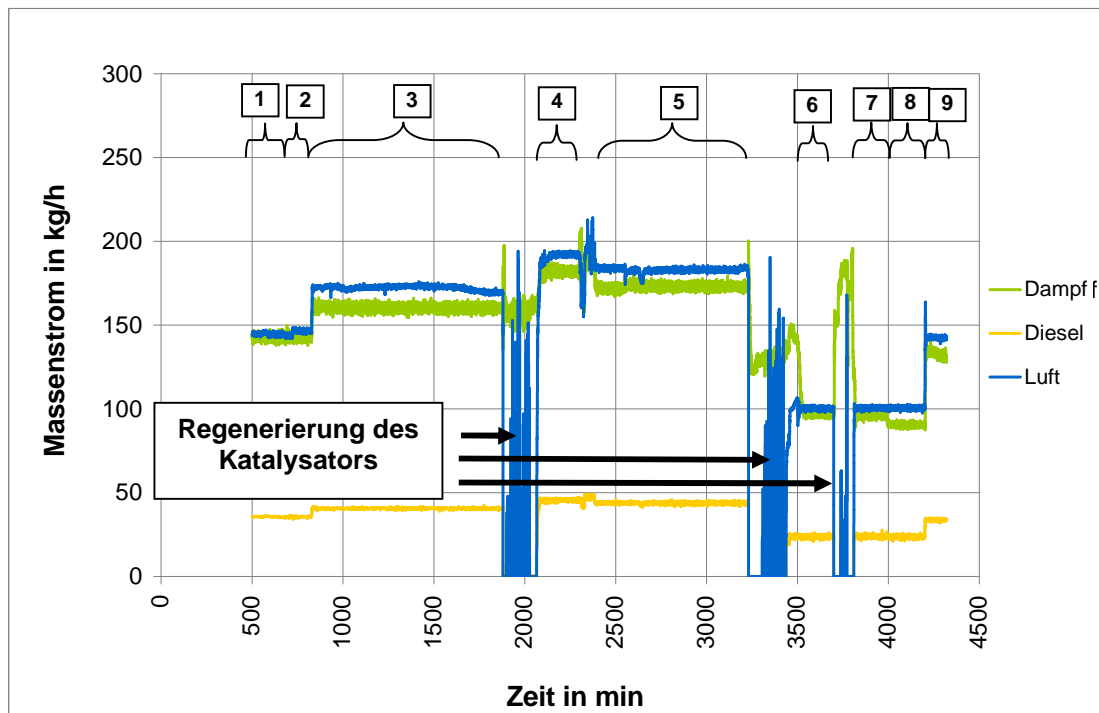


Abbildung 44: Eduktmassenströme (V2)

Eine Zusammenfassung der Betriebszustände gibt Tabelle 23. Ebenso wie in V1 wurde in V2 zu Beginn mit ähnlichem O/C-Verhältnis begonnen, welches in Zeitabschnitt 2 und Zeitabschnitt 3 weiter angehoben wurde. Es ist zu erkennen, dass schon nach etwa zwei Stunden nach der Zündung Acetylen gebildet wird, welches kontinuierlich ansteigt. Nach geringfügiger Anhebung des Luftmassenstromes auf ein O/C-Verhältnis von 0,85 war ein Abfall der Acetylenkonzentration zu verzeichnen. Erst in Zeitabschnitt 3 stieg die Acetylenkonzentration wieder an, jedoch war der Anstieg signifikant geringer ausgeprägt als in Zeitabschnitt 1. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Temperatur am Katalysatoreintritt durch die Anhebung des O/C-Verhältnisses auf 0,87 ansteigt und somit eine höhere Brennstoffumwandlung sicherstellt. Außerdem wird aus Abbildung 45 ersichtlich, dass die Vorreaktionstemperatur im

Tabelle 23: Zusammenfassung der Betriebsparameter bei V2

Zeitabschnitt	O/C	S/C	Eintrittstemperatur X-102		thermische Leistung	GHSV
			Diesel-Dampf	Luft		
1	0,84	3,2	391 °C	327 °C	421 kW	15.900 1/h
2	0,85	3,2	394 °C	330 °C	421 kW	16.000 1/h
3	0,87	3,1	380 °C	325 °C	478 kW	18.300 1/h
4	0,82	3,1	374 °C	362 °C	539 kW	20.600 1/h
5	0,86	3,1	373 °C	325 °C	517 kW	19.600 1/h
6	0,86	3,2	317 °C	326 °C	282 kW	10.900 1/h
7	0,86	3,1	316 °C	322 °C	282 kW	10.800 1/h
8	0,86	3,0	296 °C	317 °C	282 kW	10.500 1/h
9	0,86	3,1	279 °C	298 °C	400 kW	15.100 1/h

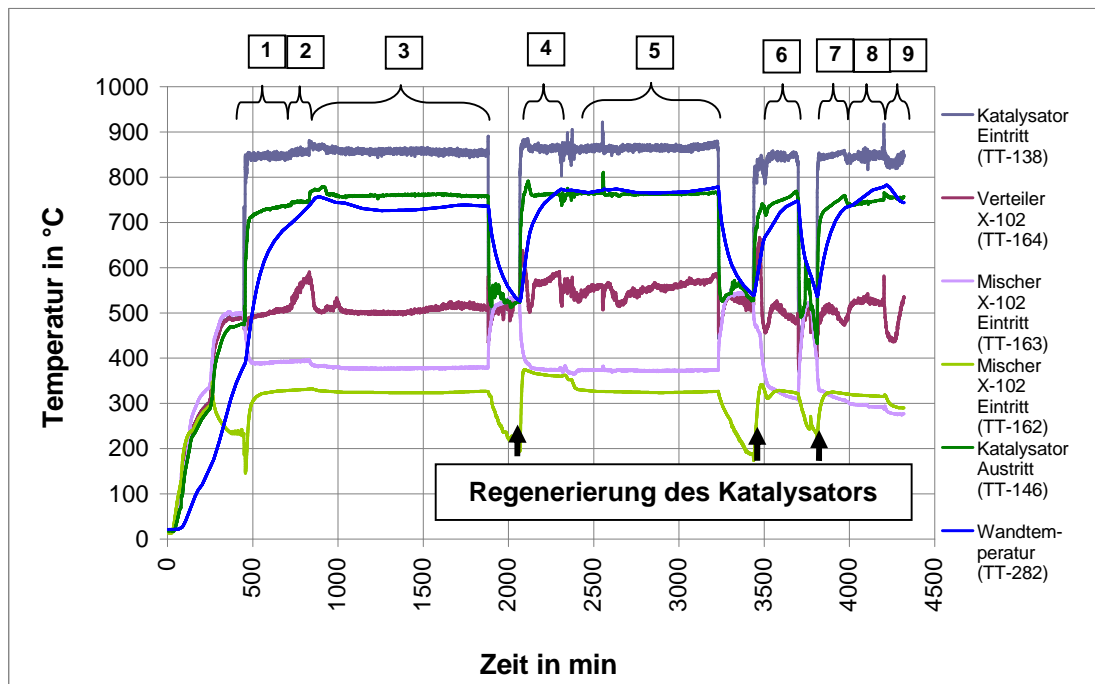


Abbildung 45: Katalysator und Mischer X-102 Temperaturen (V2)

Mischer X-102 nicht oberhalb von 800 K liegt, was schon vor Katalysatoreintritt zur ungewollten Acetylenbildung führen würde. Dennoch nahm die Wasserstoffkonzentration im Zeitraum von Zeitabschnitt 1 bis 3 von ~40 Vol.-% auf ~36,4 Vol.-% ab und die Acetylenkonzentration bis auf ~55 ppmv zu. Der Grund hierfür liegt voraussichtlich darin, dass das O/C-Verhältnis immer noch zu niedrig ist, um insbesondere schwer zersetzbare Aromate vollständig umzusetzen.

Im Anschluss an Zeitabschnitt 3 wurde mit Dampf und Luft eine Regenerierung des Katalysators durchgeführt, um die Rußablagerung an der Katalysatoroberfläche zu entfernen. Hierbei wurde unter kontinuierlicher Dampfzufuhr stoßweise Luft beigemischt bis die Temperatursensoren TT-138 bis TT-145 keine Temperaturerhöhung mehr detektierten. Nach einer Regenerierungszeit von 3 h wurde der Einfluss des O/C-Verhältnisses unter erhöhter Last untersucht. Hierfür wurde die thermische Leistung in Zeitabschnitt 4 auf 539 kW und in Zeitabschnitt 5 auf 517 kW abgesenkt. Generell ist festzustellen, dass durch die Regenerierung die Katalysatoraktivität, welche zu Beginn der Versuchsfahrt vorlag, nicht zurückgewonnen werden konnte. Dennoch konnte dadurch der Wasserstoffgehalt um fast 2 Vol.-% gesteigert werden. Ferner ist zu erkennen, dass bei annähernd gleichen Edukteintrittstemperaturen und Stoffstromverhältnissen die Temperatur im Verteiler in den Zeitabschnitt 4 bis 5 ~50 °C höher lagen, als in den Zeitabschnitt 1 bis 3. Diese Temperaturerhöhung liegt darin begründet, dass unter höherer Last der Wärmestrahlung im oberen Bereich des Katalysators so hoch ist, dass durch Wärmeleitung die Wandtemperatur des Verteilers die Vorreaktion des Gemisches begünstigt. Ebenfalls geht daraus hervor, dass bei den Lastfällen mit geringerer thermischer Leistung (Zeitabschnitte 1 bis 3), die Zunahme der Acetylenbildung mit dem O/C-Verhältnis korreliert und mit zunehmendem O/C-Verhältnis abnimmt. Nach der zweiten Regenerierungsphase von 3,5 h ist zu erkennen, dass nach der Anfahrphase (ab 3500 min) der Wasserstoffanteil nicht wesentlich angehoben werden konnte. Dagegen konnte die Bildung von Acetylen durch die

Regenerierung zunächst gesenkt werden. Im Verlauf von Zeitabschnitt 6 stieg die Acetylenkonzentration aber ähnlich stark an, wie in Zeitabschnitt 4 und das trotz eines O/C-Verhältnisses von 0,86. Da es aufgrund der niedrigen Vorreaktionstemperatur vor Katalysatoreintritt zu keiner Acetylenbildung kam, ist davon auszugehen, dass bereits vor der zweiten Regenerierung eine irreversible Katalysatordeaktivierung vorlag. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass im Zeitabschnitt 6 die Temperatur am Katalysatorein- und austritt absank. Dies ist die Folge des Betriebes unter geringerer Betriebslast, was zu einer geringeren Raumgeschwindigkeit führt. Somit verschob sich das Temperaturprofil innerhalb des Katalysators in Richtung Katalysatoreintritt. Außerdem ist festzustellen, dass die Austrittstemperatur des Katalysators während des gesamten Zeitabschnitts 6 langsam anstieg, was ebenfalls mit dem geringen Teillastbetrieb und der damit verbundenen geringen thermischen Leistung des Synthesegases zusammenhängt. Abbildung 45 zeigt, dass die Wandtemperatur des Katalysatoreinhausung (siehe auch Abbildung 27) in diesem Zeitabschnitt aufgrund der thermischen Trägheit ebenso langsam anstieg, wie in den Zeitabschnitten 1, 2, 7 bis 9, die ebenfalls bei geringem Teillastbetrieb durchgeführt wurden.

Nach der dritten Regenerierung war in Bezug auf die Synthesegaszusammensetzung keine Erhöhung der Wasserstoffkonzentration mehr zu verzeichnen. Ferner wurde nach 4020 min zum ersten Mal die Acetylenkonzentration von ~100 ppm überschritten, was neben der bereits teildeaktivierten Katalysatoroberfläche auch mit der erhöhten Temperatur im Verteiler zusammenhängt.

Angesichts der Tatsache, dass es trotz des hohen O/C-Verhältnisses von 0,86 immer noch zu Katalysatordeaktivierungen kam, wurde in einer weiteren Versuchsfahrt (V3) die Synthesegaszusammensetzung bei einem O/C-Verhältnis von 0,95 untersucht. Das S/C-Verhältnis wurde auf 3,2 festgelegt. In Abbildung 46 ist die Synthesegaszusammensetzung dieser Versuchs-

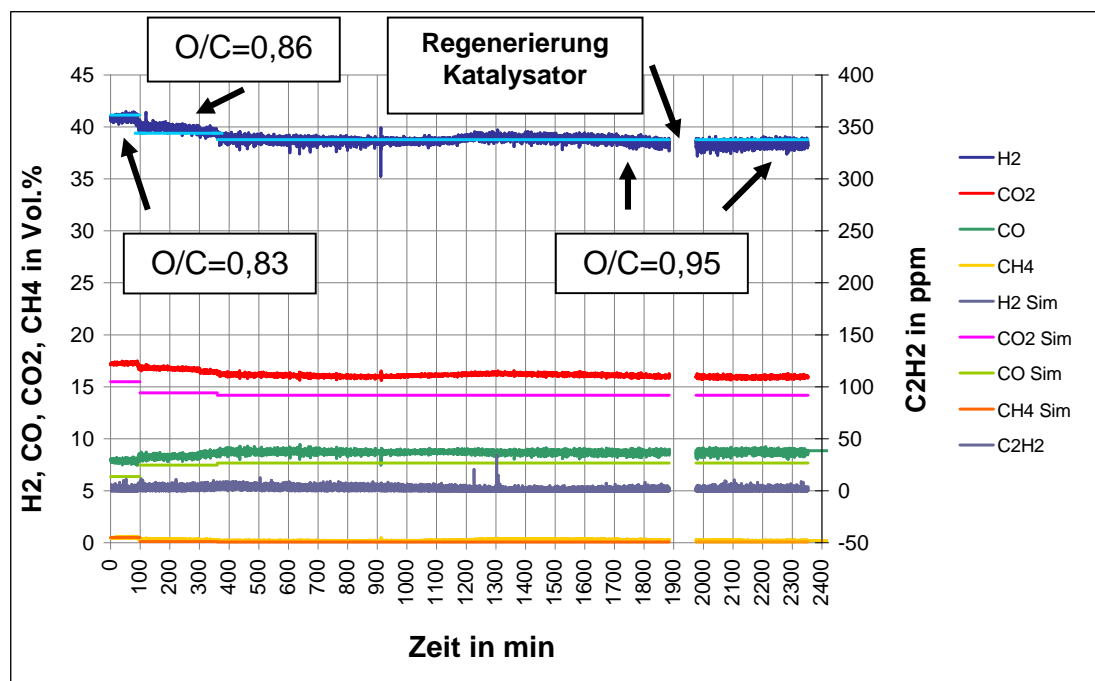


Abbildung 46: Synthesegaszusammensetzung, trocken (V3)

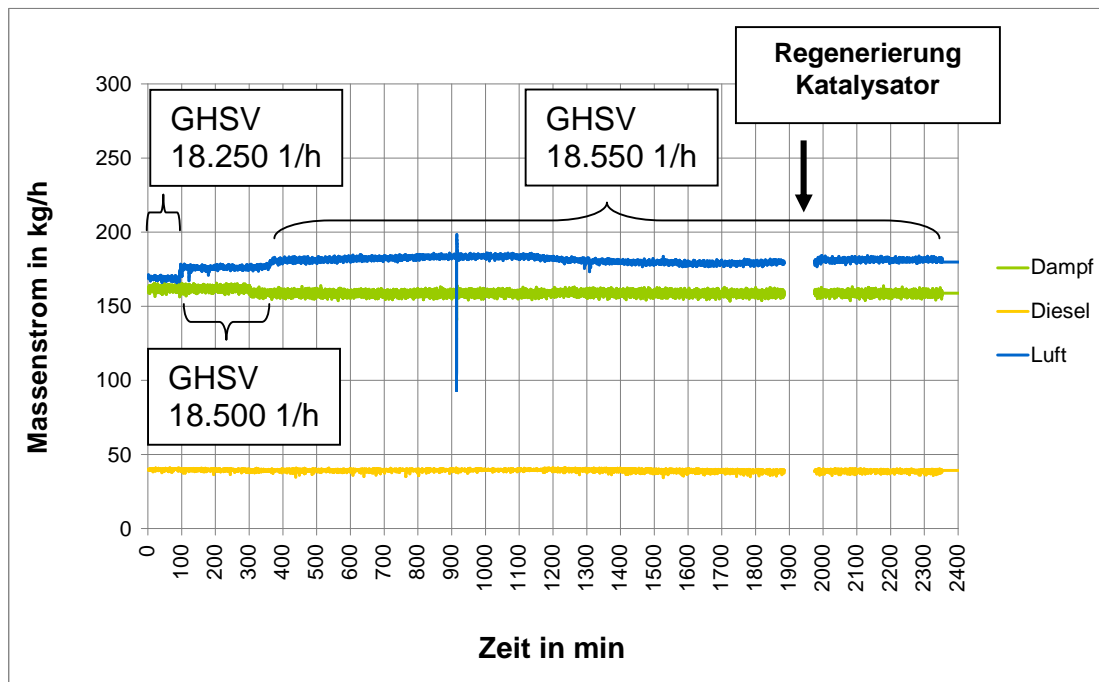


Abbildung 47: Eduktmassenströme (V3)

fahrt dargestellt, während die dazugehörigen Eduktmassenströme in Abbildung 47 visualisiert sind. Aus Abbildung 46 geht hervor, dass der Wasserstoffgehalt in den ersten Stunden bis zu 41,5 Vol.-% betrug und mit ansteigendem O/C-Verhältnis immer weiter bis auf 38,4 Vol.-% sank. Im Vergleich dazu stieg der Kohlenmonoxidgehalt von 7,9 Vol.-% auf 8,7 Vol.-% an. Der Stand-Alone-Wirkungsgrad nach Gl. 11 betrug bei dieser Betriebsweise 66,3 %. Unter Berücksichtigung der sensiblen Wärme des Synthesegases ergibt sich nach Gl. 12 ein Wirkungsgrad von 88,25 %. Wird anstelle des Dieselmassenstromes für die Heat-Cell-Brenner die Enthalpie der Eduktströme berücksichtigt ergibt sich nach Gl. 13 sogar ein Wirkungsgrad von 99,9 %. Wie auch bei Versuchsfahrt V1 weicht die Synthesegaszusammensetzung nur geringfügig von der Gleichgewichtszusammensetzung ab. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Wasserstoffkonzentration nach Anpassung des O/C-Verhältnisses auf 0,95 während der gesamten Versuchsfahrt von 33 h konstant blieb. Ferner zeigt Abbildung 46, dass sich ebenso während der gesamten Versuchsfahrt kein Acetylen bildete und somit auch keine starke Deaktivierung des Katalysators vorlag. Dennoch ist in Abbildung 48 zu erkennen, dass die Temperatur innerhalb des Verteilers nach 1250 min signifikant zu steigen beginnt, obwohl sich die Temperaturen der Eintrittsströme während der gesamten Versuchsfahrt nur geringfügig änderten. Dies kann ebenfalls wie in V2 auf die hohe Betriebslast und die damit verbundene Aufheizung des Verteilers X-102 zurückgeführt werden. In Abbildung 48 wird dies dadurch ersichtlich, dass die Wandtemperatur im oberen Bereich des Katalysators (TT-281) direkt mit der Vorreaktionstemperatur im Verteiler korreliert. Aufgrund dieser Temperaturerhöhung ist davon auszugehen, dass trotz der konstanten Synthesegaszusammensetzung im Zeitraum von 1250 min bis 2155 min zur geringfügiger Bildung von Acetylen und einer damit verbundenen Katalysatordeaktivierung durch Ruß gekommen ist.

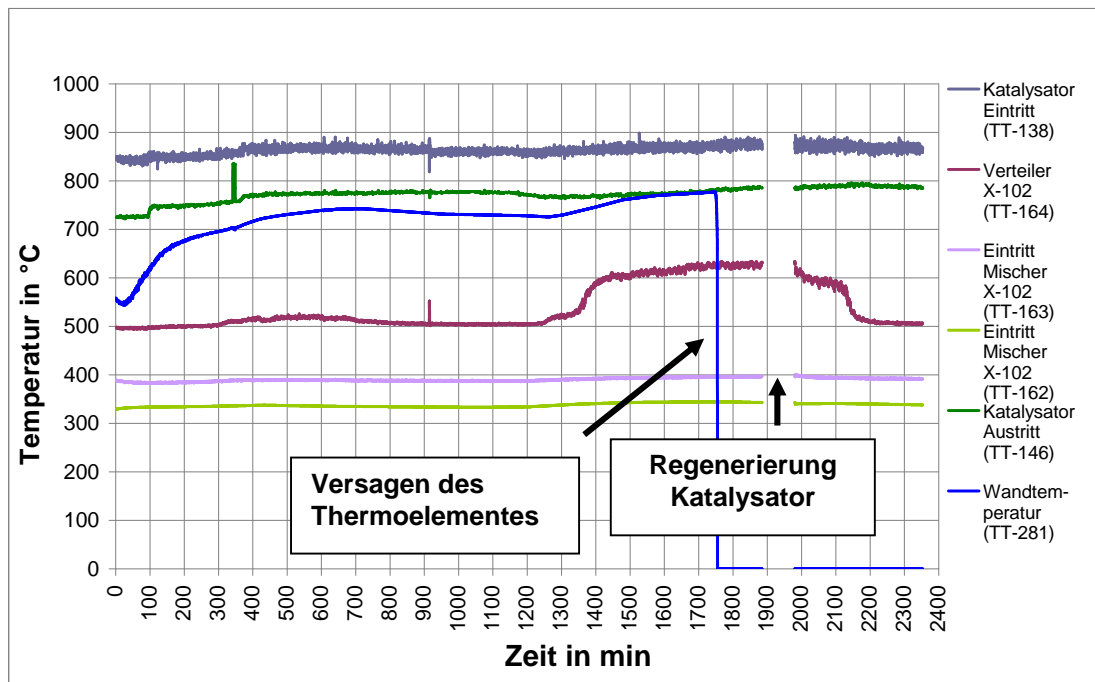


Abbildung 48: Katalysator und Mischer X-102 Temperaturen bei (V3)

8.2 Optimale Betriebsweise der Synthesegaskonditionierung und Entschwefelung

Neben der in Kapitel 8.1 beschriebenen Synthesegaszusammensetzung wurden die Auswirkung der Katalysatoraustrittstemperatur auf die nachgeschaltete Synthesegaskonditionierung und die damit verbundenen Entschwefelung untersucht. In Abbildung 49 sind die wichtigsten Temperaturen in der ATR-Einheit aus V1 aufgetragen. Zu ihnen zählen die Ein- und Austrittstemperatur des Gas-Gas-Wärmeübertragers, die Temperaturen vor Eintritt in den Entschwefelungsreaktors und die Austrittstemperatur des FPM. Wie in Abbildung 49 zu erkennen ist, wird die Auslegungstemperatur von 320 °C vor Eintritt in den Entschwefelungsreaktors nicht ganz erreicht. Die dargestellte Temperatur ist hierbei der Mittelwert aus den Temperaturmessstellen TIC-005, TIC-181, TIC-182 und TIC-183, welche mittels des Ventils XV-005 geregelt wurde (vgl. Abbildung 51). Der Grund für die niedrige Eintrittstemperatur liegt darin, dass bei V2 das Handventil HV-010 noch nicht installiert war und durch den geringen Druckverlust des Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers nicht genügend heißes Synthesegas durch den Bypass geleitet werden konnte. Als Folge davon wurde auch die sekundärseitige Eintrittstemperatur des Gas-Gas-Wärmeübertragers E-102 nicht erreicht, was sich auf die zu niedrige FPM-Austrittstemperatur von 545-569 °C auswirkte. Deshalb wurde in V2 das Handventil HV-010 nachgerüstet und das Wärmeübertragungsverhalten der ATR-Einheit bei unterschiedlichen Lastfällen untersucht. Aus Abbildung 50 ist zu erkennen, dass in den Zeitabschnitten 1 und 2 bis zum Erreichen der geforderten FPM-Austrittstemperatur von 625 °C und der Eintrittstemperatur des Entschwefelungsreaktors von 320 °C, 405 min nach Zündung der ATR-Reaktion benötigt wurden. Diese lange Aufheizzeit hängt mit dem Betrieb bei Teillast (421 kW) und dem damit verbundenen geringen Wärmekapazitätsstrom zusammen. Ein

ähnliches Verhalten ist ebenfalls in den Zeitabschnitten 6 bis 8 zu erkennen, wobei der Betrieb in diesen Zeitabschnitten bei noch geringerer Betriebslast durchgeführt wurde und somit die Aufheizzeiten noch länger dauerten. Im Vergleich dazu konnten nach der ersten Regenerierung des Katalysators in V2 die Betriebstemperaturen schon nach 83 min wieder erreicht werden. Hierbei wurde die ATR-Einheit mit einer Betriebslast von 539 kW aufgeheizt. Um dennoch ein schnelleres Aufheizen bei geringen Lastzuständen zu erreichen, wurde in Zeitabschnitt 6 das Ventil HV-009 vollständig geöffnet und somit ein Großteil des Synthesegases um den Gas-Gas-Wärmeübertrager geleitet. Einerseits fiel dadurch die Temperatur am FPM-Austritt (TT-280) noch

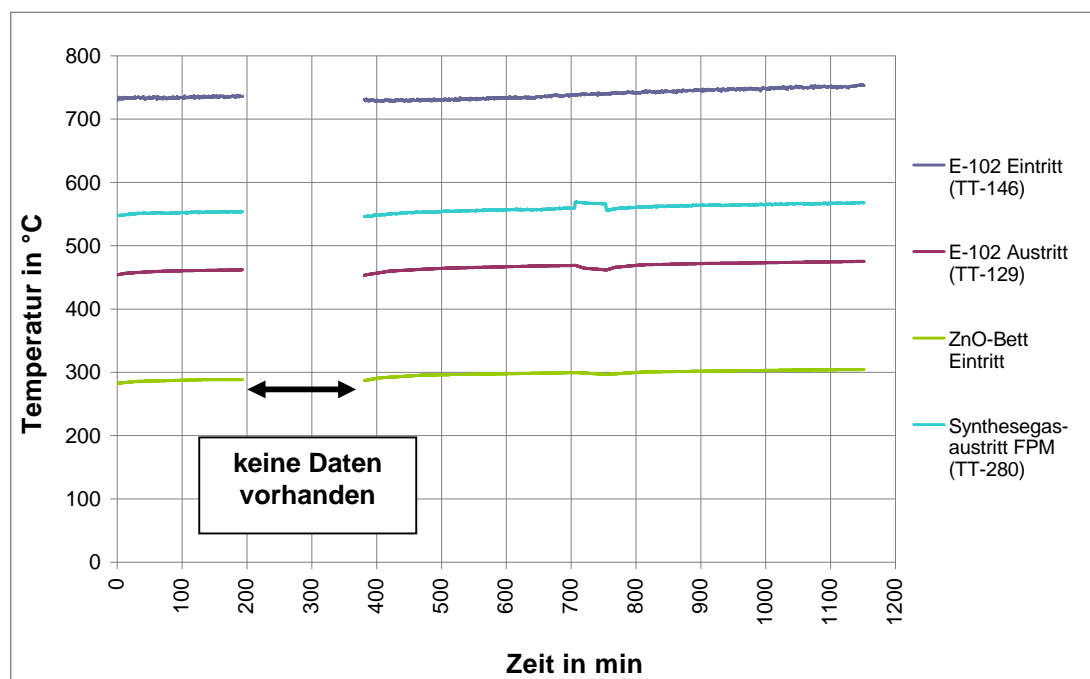


Abbildung 49: ATR-Einheit Wärmeübertragertemperaturen (V1)

weiter ab, andererseits konnte dadurch eine schnellere Aufheizung des Gas-Gas-Wärmeübertragers (TT-129) sowie des ZnO-Bettes (TIC-005) erfolgen. Nachdem die Eintrittstemperatur des ZnO-Bettes 320 °C erreichte, konnte durch Schließen des Ventils HV-009 bereits nach wenigen Minuten wieder die Solltemperatur von 625 °C am Austritt des FPMs eingehalten werden. In Zeitabschnitt 7 und Zeitabschnitt 8 ist zu erkennen, dass durch das geschlossene Ventil HV-009 die FPM-Austrittstemperatur erst nach 415 min erreicht werden konnte und die Eintrittstemperatur des Entschwefelungsreaktors in diesem Zeitraum gar nicht erreicht wurde. Die Entschwefelungstemperatur wurde erst wieder bei der Erhöhung der Betriebslast in Zeitabschnitt 9 und bei einer geringen Bypassöffnung erzielt.

Für die Bewertung des Bypassmischers in Behälter 2 wurden jeweils vier Thermoelemente am Austritt des Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers sowie am Eintritt des Entschwefelungsreaktors angeordnet. Die Positionen der Messstellen sind in Schnitt E-E und F-F in Abbildung 51 dargestellt. Ferner wurden für die Evaluierung die Eintrittstemperaturen des Bypasses TT-169 und TT-170 mit einbezogen. Wie bereits aus Abbildung 50 ersichtlich ist, konnte die mittlere Temperatur am Eintritt des Entschwefelungsreaktors in Zeitabschnitt 3 bis 6 und in Zeitabschnitt 9 eingehalten werden. Bei näherer Be-

trachtung geht aus Abbildung 52 hervor, dass die Temperaturen TIC-181 bis TIC-183 (Schnitt F-F) annähernd die gleiche Temperatur aufweisen, während die Temperatur TIC-005 30 °C bis 50 °C darunter liegt. Dieses Verhalten ist auch an den Temperaturen TT-178 bis TT-180 und TT-168 am Wärmeübertrageraustritt zu verzeichnen (Schnitt E-E, Abbildung 51), wobei sich die Temperaturen im Randbereich des Mischers (TT-178 bis TT-180) im Vergleich zur Temperatur in der Kernströmung (TT-168) um bis zu 50 °C unterscheiden. Diese Temperaturunterschiede über dem Querschnitt des Wärmeübertrageraustritts wurden jedoch im Rahmen der Entwicklung des Bypassmischers in Kapitel 6.4 bei den Strömungssimulationen nicht berücksichtigt. Dort wurde von einer homogenen Temperaturverteilung ausgegangen, weshalb der Mischer auch nicht für solch große Temperaturdifferenzen am Wärmeübertrageraustritt ausgelegt wurde. Um den Mischer zu optimieren, müssten deshalb weitere Strömungssimulationen durchgeführt werden, bei denen

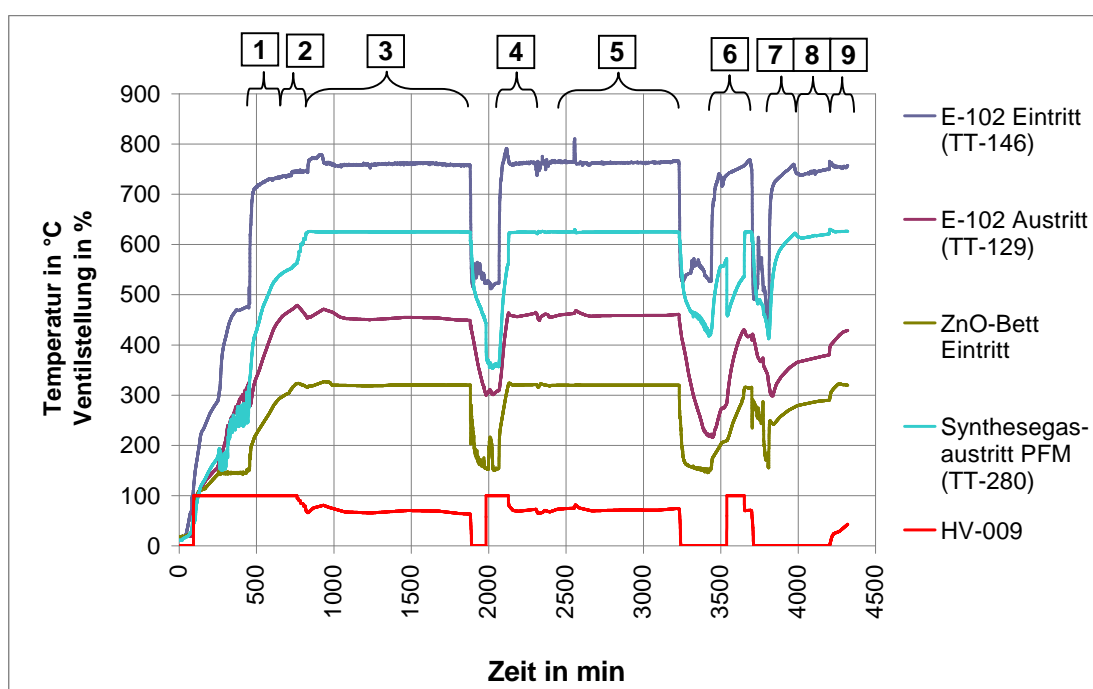


Abbildung 50: ATR-Einheit Wärmeübertragertemperaturen (V2)

dieses Temperaturprofil berücksichtigt und der konstruktive Aufbau des Mischers entsprechend angepasst wird. Hierbei könnte insbesondere die Ausrichtung der beiden tangential zugeführten Bypassleitungen zu einer Verbesserung der Mischgüte beitragen. Diese Optimierungsarbeiten wurden jedoch in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

In Verbindung mit der Charakterisierung des Wärmeübertragungsverhaltens der ATR-Einheit wurde der H_2S -Gehalt am Austritt des ZnO-Bettes untersucht. Hierfür wurden Dräggerröhrchen verwendet, mit denen in allen Versuchsfahrten H_2S -Konzentrationen zwischen 2-3 ppmv im schwefelhaltigen Synthesegas (Abbildung 26 Gasentnahme a) gemessen wurde. Im Vergleich dazu lag die H_2S -Konzentration im entschwefelten Synthesegas (Abbildung 26, Gasentnahme b) immer unterhalb von 0,1 ppmv. Dies liegt darin begründet, dass bei allen Versuchsfahrten eine Temperatur von $\sim 320^\circ\text{C}$ vorlag und somit eine optimale Entschwefelung gewährleistet wurde.

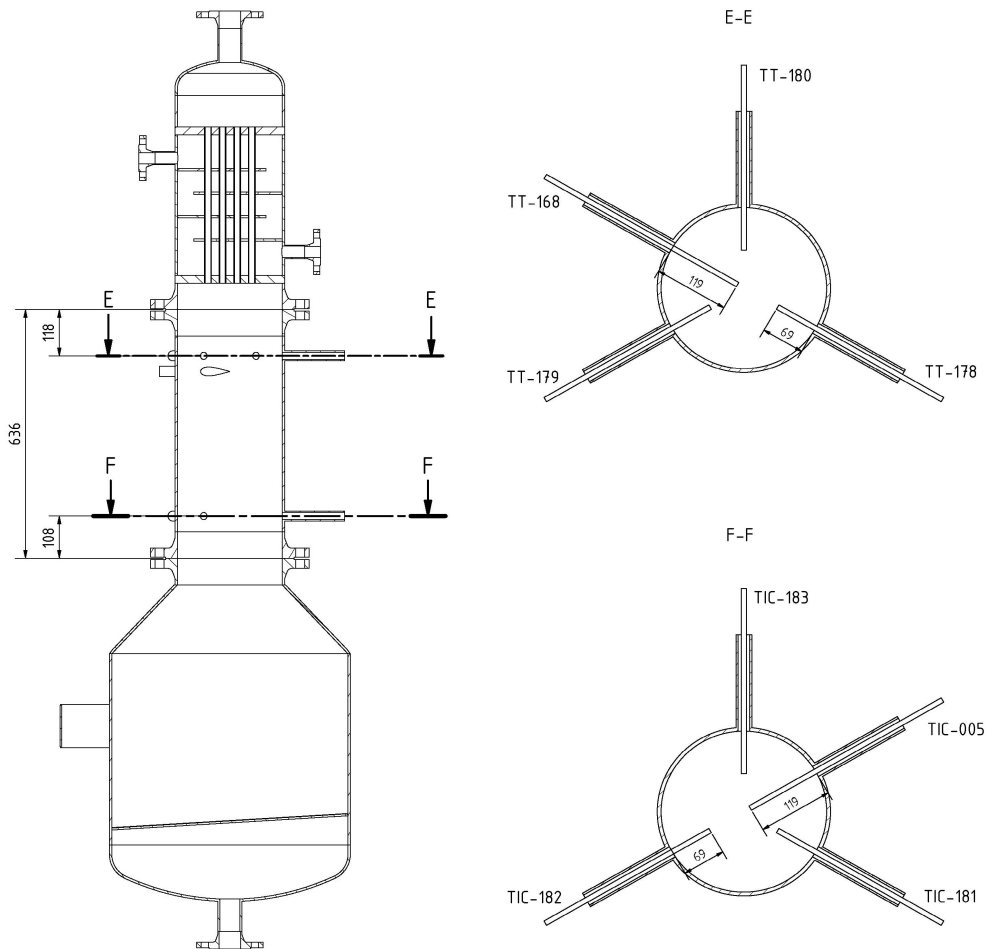


Abbildung 51: Positionen der Thermoelemente TT-168, TT-178, TT-179 und TT-180

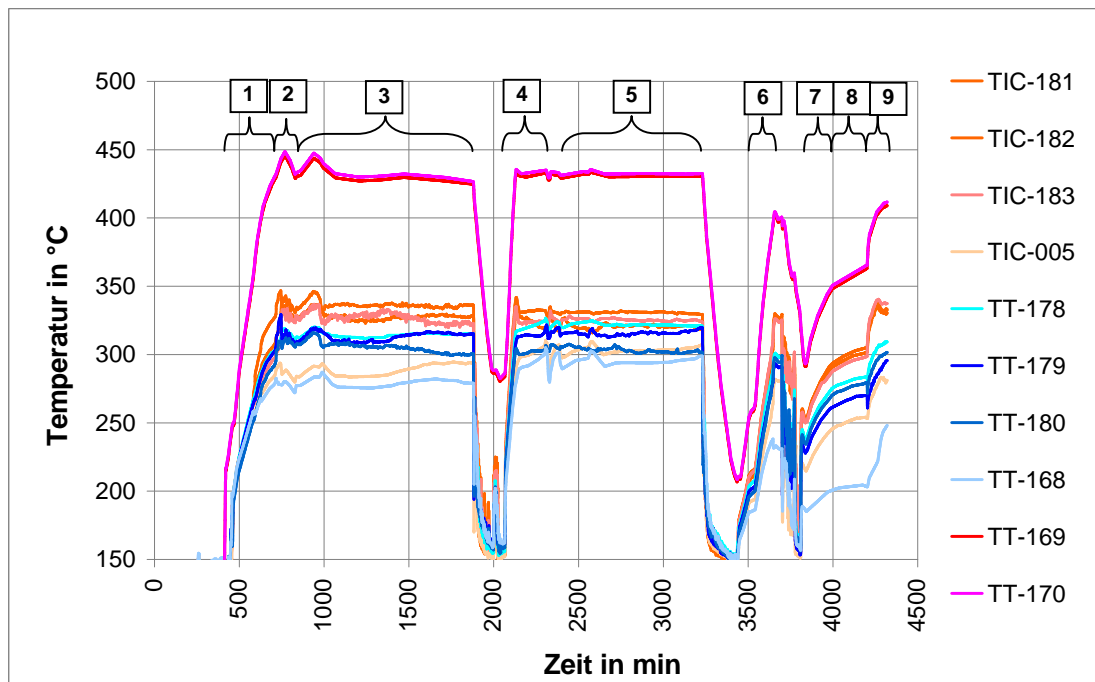


Abbildung 52: Temperaturen des Bypassmischers (V2)

8.3 Aufheiz- und Abkühlverhalten der ATR-Einheit

Im Folgenden wird anhand von V2 das Aufheiz- und Abkühlverhalten der ATR-Einheit beschrieben. Wie aus Abbildung 53 hervorgeht, ist der Aufheizvorgang in drei Bereiche unterteilt. In den ersten 250 min wurde die ATR-Einheit im Luft Mode vorgewärmt, bis im Entschwefelungsreaktor eine Temperatur von 150 °C vorlag. Anschließend wurde die Anlage weiter mit Dampf aufgeheizt, wobei zu Beginn das Kühlsystem HE-102 gestartet wurde, um die maximale Einsatztemperatur des Wärmeträgermediums von 280 °C nicht zu überschreiten. Dadurch stieg die Temperatur am Entschwefelungsreaktoreintritt erst nach Beginn der Synthesegasproduktion (455 min) weiter an. Nach

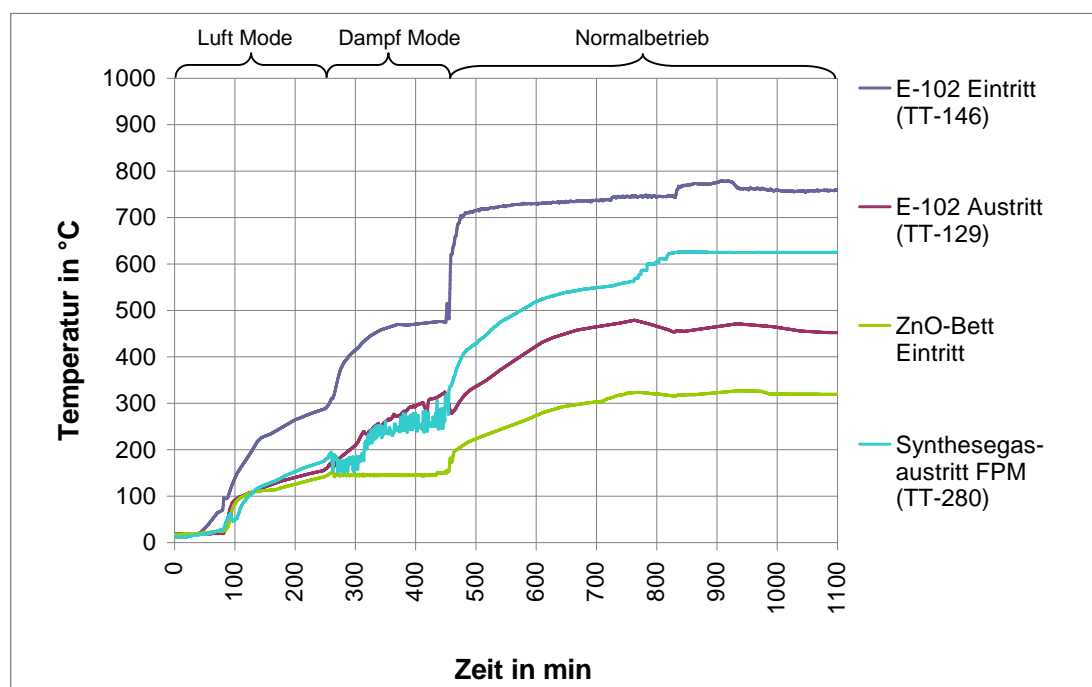


Abbildung 53: Aufheizverhalten der ATR-Einheit bei V2

der Zündung der ATR-Reaktion wurden während des Normalbetriebes weitere 537 min benötigt, um sowohl am Entschwefelungsreaktoreintritt als auch am FPM-Austritt konstante Betriebstemperaturen zu erreichen. Die Aufheizzeit im Normalbetrieb könnte allerdings noch weiter verkürzt werden, da bei V2 die Aufheizung mit einer Brennstoffleistung von 421 kW erfolgte. Durch Anhebung dieser Leistung könnte somit ein schnelleres Aufheizen erzielt werden.

Im Vergleich zum Aufheizvorgang der ATR-Einheit ist für den Abkühlprozess ein wesentlich größerer Zeitraum notwendig, was aus Abbildung 54 entnommen werden kann. Hier wurde ab 4870 min vom Normalbetrieb (NB) zur Regenerierung des Katalysators (Reg) übergegangen, wobei während eines Durchsatzes von ~130 kg/h Dampf stoßweise Luft zugeführt wurde, bis die Thermoelemente im Katalysator nach 48 min keine Temperaturerhöhung größer als 10 K mehr anzeigten. Anschließend wurde der Dampfmassenstrom auf 220 kg/h erhöht und für weitere 100 min kontinuierlich ein Luftmassenstrom von 15 kg/h zugeführt (D+L). Nachdem eine geringere Temperatur als 150 °C am Eintritt des Entschwefelungsreaktors vorlag, wurde ab 5000 min die weitere Abkühlung der ATR-Einheit nur noch mittels Luft durchgeführt (L).

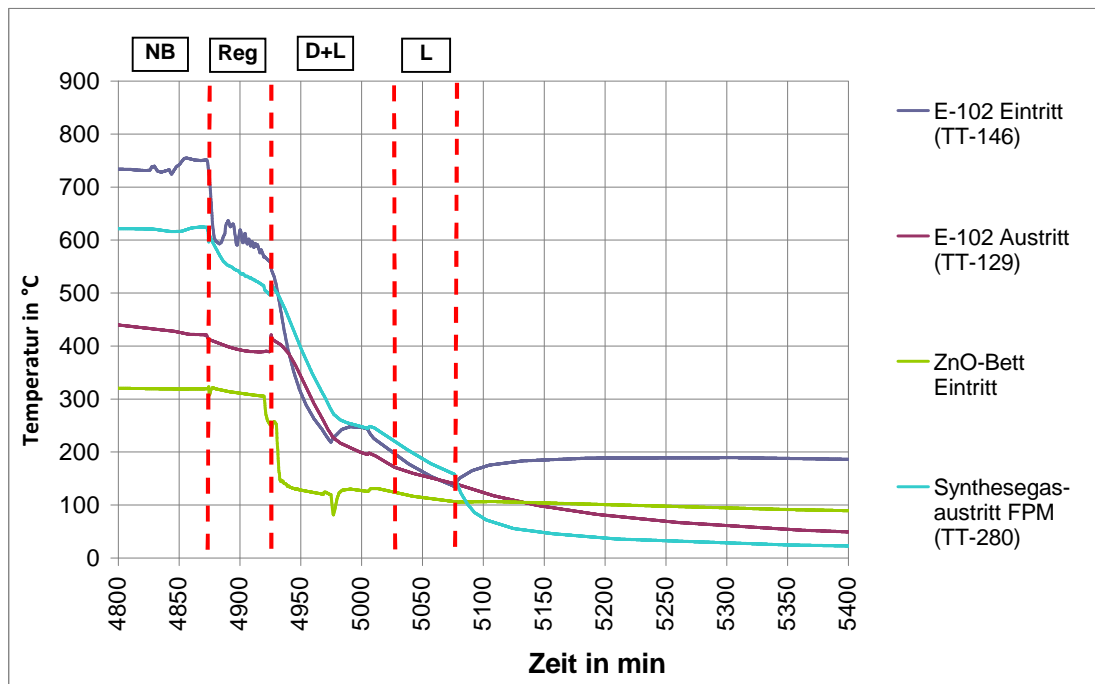


Abbildung 54: Abkühlverhalten der ATR-Einheit bei V2

Nachdem die Temperatur am Eintritt des Wärmeübertragers E-102 und somit die Temperatur am Austritt des Katalysator 140 °C unterschritt (5079 min), wurde die Luftzufuhr unterbunden und die weitere Abkühlung des Systems erfolgte durch freie Konvektion. Es ist zu erkennen, dass nach Abriegelung des Luftmassenstromes die Temperatur am Eintritt des Wärmeübertragers noch auf fast 200 °C anstieg, was auf die große Masse des Systems in diesem Bereich zurückzuführen ist.

8.4 Wirkungsgrad des Fuel Processing Modules

Als optimaler Betrieb des FPM stellt sich nach den bisherigen Versuchen die Versuchsfahrt V3 mit einem O/C-Verhältnis von 0,95 und einem S/C-Verhältnis von 3,2 heraus. Hierbei konnten sowohl eine vollständige Umsetzung des Brennstoffes als auch die erforderlichen Temperaturen am Eintritt des Entschwefelungsreaktors und am FPM-Austritt erreicht werden. Bei dieser Betriebsweise konnte mit 66,3 % nach Gl. 11 ein annähernd identischer

Tabelle 24: Chemisch gebundene und thermische Energieströme des FPMs (Experiment und Simulation)

	Simulation (Auslegungsfall)	Versuchsfahrt V3	Verhältnis
Chemisch gebundene Energiefluss des Dieselstromes	569,0 kW	467,5 kW	1,22
Chemisch gebundene Energiefluss des Synthesegasstromes	522,0 kW	438,8 kW	1,18
Enthalpiefluss des Synthesegasstroms	240,0 kW	204,0 kW	1,17
Heat-Cell-Brennerleistung	78,0 kW	78,0 kW	1,00
Dampferzeugerleistung	142 kW	116 kW	1,22
Wirkungsgrad $\eta_{\text{FPM,SYN}}$	66,2 %	66,3 %	-

Wirkungsgrad wie der des Auslegungspunktes erreicht werden. Tabelle 24 stellt die chemisch gebundenen Energieströme des FPMs für die Simulation und die Versuchsfahrt V3 einander gegenüber. Wie daraus ersichtlich wird, wurde das FPM, wie bereits im Kapitel 8.1 diskutiert, bei einem geringeren chemisch gebundenen Energiefluss des Synthesegasstromes (467,5 kW) als im Auslegungspunkt betrieben. Tabelle 24 zeigt außerdem, dass das Verhältnis zwischen Simulation und Experiment bei dem chemisch gebundenen Energiefluss des Dieselstromes und bei der Leistung des Dampferzeugers identisch ist. Dagegen weist das Verhältnis der chemisch gebundenen Energiefluss des Synthesegasstromes ein etwas kleineres Verhältnis von 1,18 auf. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Prozesssimulationen Fall 10 und 11 aus Kapitel 8.1 wird ersichtlich, dass der Wirkungsgrad im Experiment für ein O/C-Verhältnis von 0,9 oder 1,0 dennoch höher ist als in den Simulationen. Der Grund hierfür liegt darin, dass für die Simulation n-Dodecan als Ersatzbrennstoff verwendet wurde. Im Vergleich zur Simulation lag bei der Versuchsfahrt V3 der Kohlenmonoxidgehalt des Synthesegases 0,97 Vol.-% oberhalb der Simulationsergebnisse, was zu einem 10,25 kW höheren, chemisch gebundenen Energiefluss des Synthesegasstroms führte. Diese höhere Leistung wird allerdings kompensiert durch den niedrigeren Wirkungsgrad der Heat Cell, welcher bei den Versuchsfahrten wesentlich geringer ausfiel als bei der Simulation. Dies geht auch aus Abbildung 55 hervor, in der alle Energieflüsse des Fuel Processing Modules für die Versuchsfahrt V3 aufgezeigt werden. Hierfür wurden alle Enthalpieströme \dot{H} mittels der Ein- und Austrittstemperatur (T_{ein} , T_{aus}) der entsprechenden mittleren spezifischen Wärmekapazität $\overline{c_p}$ sowie des Massenstromes \dot{m} nach Gl. 27 ermittelt.

$$\dot{H} = \dot{m} \cdot \overline{c_p} \cdot (T_{\text{aus}} - T_{\text{ein}}) \quad \text{Gl. 27}$$

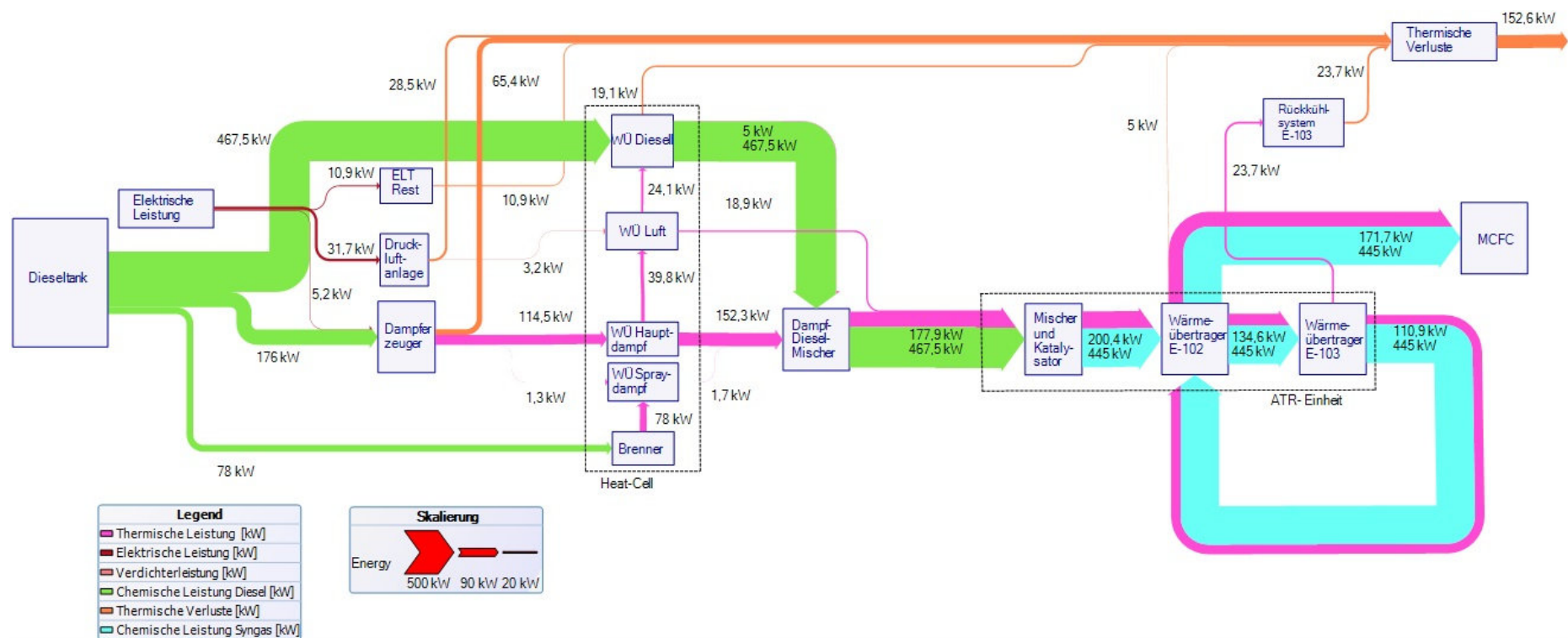


Abbildung 55: Energieflussbild Fuel Processing Module (V3)

Die chemisch gebundenen Energieströme wurden entsprechend Gl. 28 bestimmt.

$$\dot{H} = \sum_i H_{u,i} \cdot \dot{m}_i \quad \text{Gl. 28}$$

Die elektrischen Leistungen wurden jeweils mit einem Zangenmultimeter gemessen. Es ist zu beachten, dass im Energieflussbild im Vergleich zu Tabelle 24 der chemisch gebundene Energiefluss von Methan im Synthesegasstrom mit berücksichtigt wurde.

Anhand der ermittelten Energieströme kann abgeleitet werden, dass die größten Verluste des gesamten Systems durch die elektrischen Verbraucher, die Heat Cell und das Rückkühlsystem des Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers verursacht werden. Ferner sind erhebliche Verluste durch den Dampferzeuger zu verzeichnen, allerdings war dieser für die Durchführung der Versuche überdimensioniert und würde bei einer Kopplung von FPM und FCM wegfallen. Neben den unvermeidbaren elektrischen Verlusten stellen die Abgasverluste der Heat Cell mit 19,1 kW einen weiteren bedeutenden Teil der thermischen Verluste dar. Somit ergibt sich ein Heat-Cell-Wirkungsgrad von 75,5 %. Unter Berücksichtigung aller zu- und abgeführten Energieströme des FPMs ergibt sich nach Gl. 29 für das FPM als eigenständiges System ein Wirkungsgrad von 87,1 %. Hierbei bezeichnet P_{el} die elektrisch zugeführte Leistung. Als Dampferzeugerleistung \dot{Q}_{SG} wurde nur die Leistung berücksichtigt, die für die Vorwärmung und Verdampfung des Wassers theoretisch notwendig ist.

$$\eta_{FPM} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot H_{u,H_2} + \dot{n}_{CO} \cdot H_{u,CO} + \dot{Q}_{SYN,SW+LW}}{((\dot{n}_{Diesel,ATR} + \dot{n}_{Diesel,HC-Brenner}) \cdot H_{u,Diesel}) + \dot{Q}_{SG} + P_{el}} \quad \text{Gl. 29}$$

Für die Bewertung des entwickelten Reformierungssystems, als Teilkomponente des gesamten MCFC-Systems, wurden von Politecnico di Torino Prozesssimulationen durchgeführt, mit welchen der Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffzellensystems untersucht wurde [100]. Das in Kapitel 4 vorgestellte Modell für das FPM wurde hierbei in der Gesamtsimulation übernommen. Diese Simulationen basieren auf dem nachfolgend abgebildeten Fließbild. Im Vergleich zu dem in Kapitel 3 beschriebenen Gesamtsystem stellt die hier abgebildete Verschaltung eine einfache Zusammenführung beider Module ohne energetische Integrationsmaßnahmen dar. Das bedeutet, dass insbesondere die Bereitstellung der Prozessluft des FPMs unabhängig von der Bereitstellung der Prozessluft des FCMs erzeugt wird und somit die Turbine des FCMs ausschließlich die Luft für den Betrieb der Brennstoffzelle erzeugt. Eine Übersicht über die in der Simulation berücksichtigten Randbedingungen, Annahmen und Modelle gibt Tabelle 25.

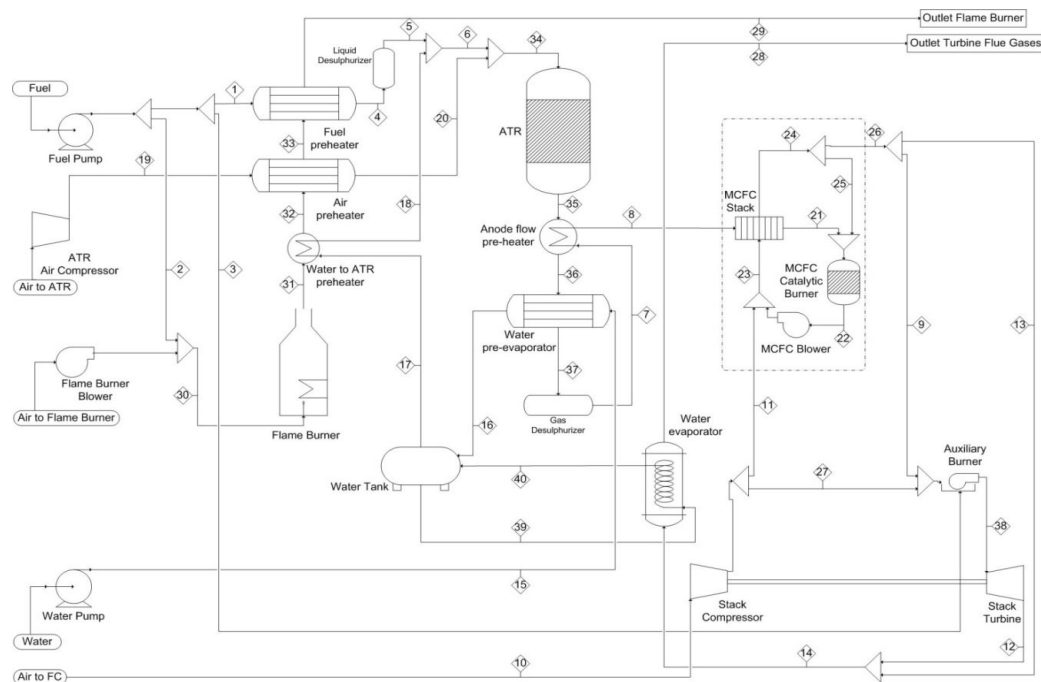


Abbildung 56: Prozessfließbild der Gesamtverschaltung von FPM und FCM [100]

Tabelle 25: Randbedingung, Annahmen und Modelle der Prozesssimulation des Schmelzkarbonat-Brennstoffzellensystems [100]

Komponente	Randbedingung, Annahme, Modell
Modellbrennstoff	$C_{12,32}H_{22,17}$
Brennstoffpumpe	Austrittsdruck: 9 barg Gesamtwirkungsgrad: 70 %
Wasserpumpe	Austrittsdruck: 8,3 barg Gesamtwirkungsgrad: 70 %
FPM-Druckluftkompressor	Austrittsdruck: 7 barg Gesamtwirkungsgrad: 65 % Temperatur am Austritt auf: 80 °C
Dampferzeugung	Dampfproduktion bei 449 K und 8,3 barg 10 % Wärmeverluste von der Gesamtverdampfungsleistung
ATR-Reaktion	Berücksichtigte Reaktionen: $C_{12,32}H_{22,17} + 6,16O_2 \rightarrow 12,32CO + 11,085H_2$ $C_{12,32}H_{22,17} + 12,32H_2O \leftrightarrow 12,32CO + 23,405H_2$ $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ Austrittszusammensetzung basiert auf thermodynamischem Gleichgewicht

Entschwefelungsreaktor	Betriebsdruck: 2,55 barg Betriebstemperatur: 302 °C
Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle	Brennstoffumsatz (Anode): 75 % Wirkungsgrad Brennstoffzelle: 63 % Betriebsdruck 2,55 barg Anteil der Kathodengasrückführung: 80 %
MCFC-Gebläse	Austrittsdruck: 2,6 bar Gesamtwirkungsgrad: 90 %
Brenner für Turbine	Lambda: 4,7 Austrittstemperatur: 860 °C
FCM-Verdichter	Austrittsdruck: 2,6 barg Gesamtwirkungsgrad: 80 %
Turbine	Austrittsdruck: 0,1 barg Gesamtwirkungsgrad: 80 %
Gebläse der Heat Cell Brenner	Austrittsdruck: 0,5 barg Gesamtwirkungsgrad: 70 %
Wärmeübertrager	10 % Wärmeverlust

Zur Bewertung des Schmelzkarbonat-Brennstoffzellensystems wurde der Wirkungsgrad η_{MC-WAP} eingeführt, der wie folgt definiert ist:

$$\eta_{MC-WAP} = \frac{(P_{el,Stack} - P_{el,MCFC-Gebläse}) + (P_{el,Turbine} - P_{el,FCM-Verdichter}) - P_{el,BoP,FPM}}{\dot{n}_{Diesel} \cdot H_{u,Diesel,FPM+FCM ges}}$$

Gl. 30

Anhand der oben beschriebenen Prozessmodellierung ergab sich unter der Berücksichtigung der in Kapitel 8.1 gewonnenen optimalen Betriebsparameter des FPMs ein Gesamtwirkungsgrad des Schmelzkarbonat-Brennstoffzellensystems von 30,9 %. Es ist zu berücksichtigen, dass sich dieser Wirkungsgrad bei direkter Kopplung von FCM und FPM ergibt. Insbesondere die heißen Abgase nach dem Turbinenaustritt mit 621 °C stellen ein weiteres Potential dar, welches dazu genutzt werden könnte, um die Verdampfung des Prozesswassers sowie die Aufheizung der Prozessströme in der Heat Cell zu gewährleisten. Durch diese Konfiguration und damit verbundene Brennstoffeinsparung der Heat Cell und des Dampferzeugers würde der Wirkungsgrad nach Gl. 30 bis auf 35,5 % ansteigen. Für eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades müsste insbesondere der Betrieb bei einem geringeren S/C-Verhältnis untersucht werden. Der Grund hierfür liegt darin, dass trotz einer

optimierten Nutzung der Turbinenabgase zur Aufheizung der Prozessströme, die Kondensationsenthalpie des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes (~130 kW) nicht genutzt werden kann, da diese auf einem Temperaturniveau zwischen 55-60 °C vorliegt und auf diesem Temperaturniveau keine internen Wärmebedarfe vorliegen. Des Weiteren könnte der Wirkungsgrad des Gesamtsystems durch Reduzierung des Druckniveaus des zur Regelung benötigten Überdruckes im FPM verbessert werden, ebenso wie durch eine Erhöhung der Wirkungsgrade aller Teilkomponenten (Brennstoffzelle, Verdichter, Turbine,...).

9 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Entwicklung eines Reformierungssystems, welches zur Bereitstellung von wasserstoff- und kohlenmonoxidreichem Synthesegas für den maritimen Betrieb einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle dient. Die Motivation in der Entwicklung dieses Brennstoffzellensystems bestand darin, einen ein Bordstromaggregat bereitzustellen, das die zukünftigen maximalen Emissionsgrenzwerte einhält und durch seinen hohen Wirkungsgrad einen wesentlich geringeren Brennstoffverbrauch aufweist, als bislang eingesetzte Schiffsdieselmotoren. Um ein solches Brennstoffzellensystem möglichst einfach in Schiffen zu implementieren, wurde aufgrund der logistischen Anforderungen der Reedereien Diesel als Ausgangsbrennstoff für den Betrieb der MCFC festgelegt, da dieser Brennstoff bislang auch für den Betrieb von Schiffsdieselmotoren verwendet wurde. Um Diesel in Brennstoffzellen nutzen zu können, muss dieser zuvor durch ein geeignetes Reformierungsverfahren in Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt, anschließend entschwefelt und auf die geforderten Prozesskenngrößen der Brennstoffzelle konditioniert werden. Als geeignetes Reformierungsverfahren wurde hierbei die autotherme Reformierung festgelegt, da sie ein schnelles Antwortverhalten und eine hohe Wasserstoffausbeute bei moderaten Temperaturen aufweist. Innerhalb dieser Arbeit wurde ein solches Reformierungssystem entwickelt, realisiert, charakterisiert und optimiert, um als Hauptkomponente eines Fuel Processing Modules als Synthesegaslieferrant der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle fungieren zu können.

Das Reformierungssystem besteht aus mehreren Komponenten mit Hilfe deren die wesentlichen Prozessschritte erfolgen. Hierbei steht neben der vollständigen Umwandlung des Dieselsbrennstoffes sowie der Erzielung eines höchstmöglichen Wirkungsgrades des Fuel Processing Modules, die Entschwefelung des Synthesegases auf den von der Brennstoffzelle geforderten H_2S -Gehalt von $<0,1$ ppmv im Vordergrund. Darüber hinaus muss für den optimalen Betrieb der Brennstoffzelle das Synthesegas mit einer Temperatur von 625°C und einem Druck von 3,6 barg der Brennstoffzelle zugeführt werden. Um sowohl den geforderten H_2S -Grenzwert einzuhalten als auch die geforderte Betriebstemperatur der Brennstoffzelle zu erreichen, wurde nach der Reformierung ein zweistufiger Abkühlprozess vorgesehen, welcher das Gas auf die optimale Entschwefelungstemperatur von 320°C absenkt und nachfolgend wieder auf die Betriebstemperatur der MCFC anhebt.

Für die Realisierung dieses Verfahrens wurden Prozesssimulationen durchgeführt, um damit den maximalen Wirkungsgrad des Fuel Processing Modules zu ermitteln. Unter Berücksichtigung der maximalen Vorwärmtemperatur des Diesels von 200°C , der Entschwefelungstemperatur des Synthesegases von 320°C und der Synthesegasaustrittstemperatur des FPMs von 625°C konnte ein maximaler Wirkungsgrad von 66,17 % für das FPM als Stand-Alone-Unit ermittelt werden. Dieser Wirkungsgrad ergab sich bei einem O/C-Verhältnis von 0,86 und einem S/C-Verhältnis von 3,1. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der im Synthesegas enthaltenen sensiblen Wärme als Nutzen, steigt dieser Wirkungsgrad sogar auf 85,75 % an.

Darüber hinaus wurden weitere Prozesssimulationen durchgeführt, um das Regelverhalten der ATR-Einheit bei Teillast zu untersuchen. Hierbei wurde insbesondere die Bypassregelung der ATR-Wärmeübertrager bei Lastwech-

sel näher betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass das Reformierungssystem bei einem Lastwechsel von 50 % auf 100 % nach ca. 50 min wieder in einem stationären Zustand befindet. Bei einem Lastwechsel von 100 % auf 50 % sind ca. 60 min notwendig um einen stationären Betriebszustand zu erreichen.

Für die Realisierung des Reformierungssystems wurde ein Konzept entwickelt, welches insbesondere die unterschiedlichen Betriebstemperaturen der einzelnen Teilkomponenten, sowie sämtliche Sicherheitsaspekte bei Installation in einer Schiffsumgebung berücksichtigt. Hierfür wurde eine Zweibehälterlösung konzipiert, welche das druckbeaufschlagte System in eine kalte ($<550\text{ °C}$) und eine heiße ($>550\text{ °C}$) Teilkomponente unterteilt. Dadurch war es möglich die Baugruppen statischer Eduktmischer und -verteiler, autothermer Reformer und Gas-Gas-Wärmeübertrager als ein Behälter auszuführen (heißer Behälter). Der zweite Behälter setzte sich aus dem Gas-Thermoöl-Wärmeübertrager sowie dem Entschwefelungsreaktor zusammen (kalter Behälter). Diese Aufteilung hat den Vorteil, dass lediglich für den heißen Behälter der kostenintensive Werkstoff X10NiCrAlTi32-20 eingesetzt werden musste, welcher durch seine Zeitstandsfestigkeit Betriebstemperaturen des Reformerkatalysators von bis zu 900 °C ermöglicht. Für den kälteren Behälter konnte aufgrund der Maximaltemperatur von 550 °C , der kostengünstigere Werkstoff X6CrNiTi18-10 eingesetzt werden, welcher ebenfalls bei wasserstoffführenden Druckbehältern verwendet werden kann. Die beiden Wärmeübertrager des Reformierungssystems wurden als vollverschweißte Rohrbündelwärmeübertrager ausgeführt, da diese aufgrund ihres konstruktiven Aufbaus eine leichtere Reinigung ermöglichen als Plattenwärmeübertrager.

Um eine optimale Anströmung des Katalysators zu gewährleisten, wurde ein Verteilerkonzept entwickelt, das mittels numerischer Strömungssimulationen charakterisiert wurde. Dieses Konzept setzt sich aus einem statischen Mischer und einem nachfolgenden Verteiler zusammen. Die Ergebnisse der Simulation zeigten, dass sowohl bei Vollastbetrieb als auch bei 50%-Betriebslast eine homogene Geschwindigkeitsverteilung am Katalysatoreintritt vorlag.

Da sich bei Teillast das Wärmeübertragungsverhalten des projektierten Gas-Thermoöl-Wärmeübertragers sehr stark ändert, wurde ein Bypassmischer entwickelt, welcher eine homogene Eintrittstemperatur von 320 °C am Entschwefelungsreaktoreintritt in allen Lastzuständen gewährleistet.

Zur Funktionsvalidierung wurde das Reformierungssystem als Kernkomponente eines Fuel Processing Modules aufgebaut und getestet. Hierfür waren zusätzliche Peripheriekomponenten wie eine Druckluftanlage, ein Dampferzeuger mit Dampfspeicher sowie eine Fackel notwendig. Die Fackel hatte die Aufgabe das Synthesegas sicher zu verbrennen. Ferner wurde ein Rückkühlsystem installiert, welches die überschüssige Wärme zwischen Reformierungsprozess und Entschwefelung an die Umgebungsluft überträgt.

Darüber hinaus wurde eine An- und Abfahrprozedur entwickelt, welche einen kostengünstigen Betrieb sowie eine effiziente und sichere Betriebsweise des FPMs kombinierte. Demnach wurde ein Verfahren vorgeschlagen, welches sowohl das Reformierungssystem als auch das komplette FPM zunächst mit Luft vorwärmt und nachfolgend mit überhitztem Dampf bis zur Zündtemperatur der Edukte aufheizte. Durch die Aufheizung bis zu einer Reformertemperatur von 500 °C konnte nach anschließender Zuführung des Eduktgemis-

sches ein sicheres Zünden des Gemisches erzielt werden. Beim Abfahren der Anlage wurde zu Beginn die Zufuhr von Diesel und Luft gestoppt und anschließend der Katalysator durch stoßweise Beigabe von Luft regeneriert. Diese Vorgehensweise wurde solange durchgeführt, bis im Katalysator keine Temperaturerhöhungen mehr zu verzeichnen waren. Danach wurde das System erst mit Dampf und anschließend mit Luft bis auf Umgebungstemperatur heruntergekühlt.

Bei der Charakterisierung des Fuel Processing Modules stellte sich heraus, dass die zuvor durch Prozesssimulationen gewonnene, optimale Betriebsweise geringfügig angepasst werden musste, um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten. Demnach musste das O/C-Verhältnis von 0,86 auf 0,95 und das S/C-Verhältnis von 3,1 auf 3,2 angehoben werden, um eine Rußbildung im Katalysator zu vermeiden. Durch diese Fahrweise konnte ein stabiler Betrieb von 33 h nachgewiesen werden, wobei alle geforderten Prozesskenngrößen eingehalten werden konnten. Insbesondere die FPM-Austrittstemperatur von 625 °C sowie die Entschwefelungsreaktor-Eintrittstemperatur von 320 °C konnten über dem gesamten Betriebsbereich von 50 %- bis 100 %-Betriebslast dargestellt werden. Des Weiteren konnte für diesen Betriebspunkt annähernd ein chemisches Gleichgewicht der Synthesegaszusammensetzung erzielt werden, wobei der Wasserstoffgehalt 38,4 Vol.-% (trocken) und der Kohlenmonoxidgehalt 8,7 Vol.-% (trocken) betrugen. Anhand dieser Konzentrationen ergab sich ein FPM-Wirkungsgrad von 66,3 %, der als Nutzen den chemisch gebundene Energiefluss des Wasserstoff- und Kohlenmonoxidstroms und als Aufwand die chemischen und thermischen Energieströme berücksichtigt, die dem FPM zugeführt wurden. Wird die sensible Wärme des Synthesegasstroms als Nutzen mit berücksichtigt, ergibt sich ein Wirkungsgrad von 88,25 %. Wird dieses Reformierungssystem in das in dieser Arbeit beschriebene Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen-Hybridsystem eingebunden, ergibt sich ein Gesamtwirkungsgrad von 30,9 %, wobei dieser Wirkungsgrad durch eine optimierte Nutzung der Turbinenabgase bis auf 35,5 % gesteigert werden kann.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das entwickelte Reformerkonzept als Teilkomponente eines Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen-Hybridsystems zukünftig in der Lage wäre, im maritimen Bereich eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle zu versorgen, welche anstelle eines Schiffdieselmotors die elektrische Energie für die Hotellast und den Hafenbetrieb von Schiffen bereitstellt. Vor dem maritimen Einsatz müsste allerdings zuvor eine Kopplung von FPM und FCM erfolgen und das Systemverhalten des Gesamtsystems näher untersucht werden. Zudem besteht weiterhin ein Bedarf an der weiteren Optimierung dieses Systems, um den Gesamtwirkungsgrad zu steigern und somit auch den ökonomischen Einsatz dieses Systems zu rechtfertigen. Trotz des geringeren Gesamtwirkungsgrades im Vergleich zu Schiffsdieselmotoren bietet die hier beschriebene Brennstoffzellentechnologie ein weitaus höheres Wirkungsgradpotential als Verbrennungskraftmaschinen, wobei die prinzipielle Realisierbarkeit des Reformierungssystems in dieser Arbeit gezeigt werden konnte. Vor allem bei optimaler wärmetechnischer Integration des Gesamtsystems sind höhere Wirkungsgrade zu erwarten. Deshalb besteht weiterhin ein Bedarf solche Systeme weiter zu optimieren, um Schiffsdieselmotoren zukünftig durch Brennstoffzellen-Hybridsysteme zu ersetzen.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vergleich von CO ₂ -Emissionen unterschiedlicher Länder mit CO ₂ -Emissionen der globalen Schiffsflotte in Mrd. Tonnen pro Jahr [2]	1
Abbildung 2:	10 ⁴ h-Zeitstandsfestigkeiten verschiedener Werkstoffgruppen in Abhängigkeit der Temperatur [69]	17
Abbildung 3:	Schematische Darstellung des MC-WAP Schmelzkarbonat-Brennstoffzellensystems	23
Abbildung 4:	Fließbild des Fuel Processing Modules	25
Abbildung 5:	Fließbild des Fuel Cell Modules und Air Process Systems	28
Abbildung 6:	Umsetzung des FPM-Prozessfließbildes in ASPEN PLUS 2006	32
Abbildung 7:	Dynamisches Fließbild der ATR-Einheit in ASPEN Dynamics 2006	39
Abbildung 8:	Massen – und Energiebilanz für Kontrollvolumen im Rohr	42
Abbildung 9:	Schema zur Wärmeübertragermodellierung bei dynamischer Prozesssimulation	42
Abbildung 10:	Abhängigkeit der Nusselt-Zahl von der Reynolds-Zahl im Rohrraum des Wärmeübertragers E-103 im Bereich 50 %- bis 100 %-Betriebslast	43
Abbildung 11:	Bypassraten E-102 (blau) und E-103 (grün), FPM-Austrittstemperatur (rot), Eintrittstemperatur des Entschwefelungsreaktors (pink), Austrittstemperatur des heißen Synthesegases aus dem Wärmeübertrager E-102 (braun) und Synthesegasmassenstrom (orange) bei Lastwechsel von 50 % auf 100 %	46
Abbildung 12:	Bypassraten E-102 (blau) und E-103 (grün), FPM-Austrittstemperatur (rot), Eintrittstemperatur des Entschwefelungsreaktor (pink), Austrittstemperatur des heißen Synthesegases aus dem Wärmeübertrager E-102 (braun) und Synthesegasmassenstrom (orange) bei Lastwechsel von 100 % auf 50 %	47
Abbildung 13:	Positionen der Betriebskenngrößen innerhalb der ATR-Einheit	53
Abbildung 14:	ATR-Einheit mit Stickstoffatmosphäre	54
Abbildung 15:	Berechnungsschema zur Ermittlung der Wärmübertragerfläche	57
Abbildung 16:	Mischer- und Verteiler-Konzept A (aDROP)	58
Abbildung 17:	Schnittdarstellung des Mixers und Verteilers, Konzept B ...	59
Abbildung 18:	Räumliche Diskretisierung des Stoffstromverteilers	61
Abbildung 19:	Abmessung des Katalysatorträgers	62
Abbildung 20:	Geschwindigkeitsverteilung in Verteiler und Katalysator bei 50 %-Betriebslast (links) und Vollast (rechts)	63
Abbildung 21:	Radiale Geschwindigkeitsverteilung am Katalysatoreintritt	64
Abbildung 22:	Bypassmischer nach Gas-Thermoöl-Wärmeübertrager	65
Abbildung 23:	Vernetzung des Bypassmischers E-103	66
Abbildung 24:	Temperaturverteilung im Querschnitt des Bypassmischers bei 50 %-Betriebslast	67

Abbildung 25: Realisierung der ATR-Einheit (Behälter 1 links, Behälter 2 rechts).....	68
Abbildung 26: Verrohrung ATR-Einheit mit Thermoelement- und Ventilpositionen	69
Abbildung 27: Thermoelementpositionen innerhalb des Katalysatorträgers .	71
Abbildung 28: Mischblech in Mischer X-102	72
Abbildung 29: Monolith im eingebauten Zustand	72
Abbildung 30: Strahlungsschild vor Einbau.....	73
Abbildung 31: Gas-Gas-Wärmeübertrager vor Endmontage	73
Abbildung 32: ATR-Einheit nach Fertigstellung.....	74
Abbildung 33: Konstruktive Umsetzung des Fuel Processing Modules	76
Abbildung 34: Heat Cell mit Rohrbündelwärmeübertragern	77
Abbildung 35: Abgasführung Heat Cell	78
Abbildung 36: Dampf-Diesel-Mischer X-103	79
Abbildung 37: R&I Fließbild des Fuel Processing Modules (Teil 1).....	81
Abbildung 38: R&I Fließbild des Fuel Processing Modules (Teil 2).....	82
Abbildung 39: Explosionsschutzzone FPM	86
Abbildung 40: Synthesegaszusammensetzung, trocken (V1).....	89
Abbildung 41: Eduktmassenströme (V1).....	90
Abbildung 42: Katalysator und Mischer X-102 Temperaturen (V1)	91
Abbildung 43: Synthesegaszusammensetzung, trocken (V2).....	91
Abbildung 44: Eduktmassenströme (V2).....	92
Abbildung 45: Katalysator und Mischer X-102 Temperaturen (V2)	93
Abbildung 46: Synthesegaszusammensetzung, trocken (V3).....	94
Abbildung 47: Eduktmassenströme (V3).....	95
Abbildung 48: Katalysator und Mischer X-102 Temperaturen bei (V3)	96
Abbildung 49: ATR-Einheit Wärmeübertragertemperaturen (V1).....	97
Abbildung 50: ATR-Einheit Wärmeübertragertemperaturen (V2).....	98
Abbildung 51: Positionen der Thermoelemente TT-168, TT-178, TT-179 und TT-180	99
Abbildung 52: Temperaturen des Bypassmischers (V2)	99
Abbildung 53: Aufheizverhalten der ATR-Einheit bei V2.....	100
Abbildung 54: Abkühlverhalten der ATR-Einheit bei V2.....	101
Abbildung 55: Energieflussbild Fuel Processing Module (V3).....	103
Abbildung 56: Prozessfließbild der Gesamtverschaltung von FPM und FCM [100].....	105

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einsatzgebiete und Verwendung von Brennstoffzellen im maritimen Sektor [11].....	4
Tabelle 2: Übersicht über Brennstoffzellen APUs im maritimen Sektor [12] .	7
Tabelle 3: Austenitische Stähle und Ni-Basislegierungen für Wasserstoffumgebungen [72]	18
Tabelle 4: Bauarten von Wärmeübertragern [81].....	18
Tabelle 5: Komponentenübersicht des FPMs	31
Tabelle 6: Überblick über thermodynamische Restriktionen des FPMs.....	32
Tabelle 7: Ergebnisse der untersuchten Betriebsfälle des FPMs	36
Tabelle 8: Komponentenübersicht des dynamischen Fließbildes der ATR-Einheit.....	40
Tabelle 9: Vergleich Synthesegaszusammensetzung Plug-Flow-Reaktor mit Gibbs-Gleichgewichtsreaktor	40
Tabelle 10: Mittlere spezifische Wärmekapazitäten von ATR-Werkstoffen...	41
Tabelle 11: Massen der ATR-Komponenten (vgl. Abbildung 7)	41
Tabelle 12: Regelkreis des dynamischen ATR-Einheit-Modells	45
Tabelle 13: Rampen zu Anhebung (Absenkung) der Prozessströme bei Lastwechsel	46
Tabelle 14: Nachteile diverser Bauteile der Referenzanlage [94]	51
Tabelle 15: Betriebskenngrößen und Auslegungsparameter der ATR-Einheit	52
Tabelle 16: Kenngrößen der Wärmeübertragerauslegung.....	56
Tabelle 17: Eintrittstemperaturen- und Massenströme des Bypassmischers E-103.....	65
Tabelle 18: Mittlere Temperatur und Standardabweichung in verschiedenen Ebenen des Bypassmischers bei 50 %-Betriebslast.....	67
Tabelle 19: Bezeichnung von Temperaturmessstellen, Ventilen und Synthesegasentnahme in der ATR-Einheit	69
Tabelle 20: Technische Daten zu eingesetzten Gasanalysatoren	70
Tabelle 21: Übersicht über eingesetzte Durchflussmessgeräte	84
Tabelle 22: Übersicht der Drucksicherheitsventile des FPMs	85
Tabelle 23: Zusammenfassung der Betriebsparameter bei V2	92
Tabelle 24: Chemisch gebundene und thermische Energieströme des FPMs (Experiment und Simulation).....	102
Tabelle 25: Randbedingung, Annahmen und Modelle der Prozesssimulation des Schmelzkarbonat-Brennstoffzellensystems [100].....	105

Literaturverzeichnis

- [1] Second IMO (International Maritime Organization) GHG Study 2009; International Maritime Organization London, UK, 2009
- [2] Shipping Solutions – Technological and Operational Methods Available to Reduce CO₂, Oceana, 2010
- [3] Schwimmende Schlote, Die Zeit, Nr. 15, 2011
- [4] International Convention on the Prevention of Pollution from Ships, MARPOL, Annex VI, 2010
- [5] Germanischer Lloyd, Jahresbericht, 2008
- [6] Energiehandbuch, Gewinnung, Wandlung und Nutzung von Energie, Springer, 2002
- [7] Fuel Cell Handbook (Fifth Edition), U. S. Department of Energy, 2000
- [8] S. Specchia, G. Saracco, V. Specchia, Modeling of an APU system based on MCFC, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 13, 2008
- [9] M. Raugei, S. Bargigli, S. Ulgiati, A multi-criteria life cycle assessment of molten carbonate fuel cells (MCFC) - a comparison to natural gas turbines, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 30, Issue 2, 2005
- [10] S. Alkaner, P. Zhou, A comparative study on life cycle analysis of molten carbon fuel cells and diesel engines for marine application, International Journal of Power Sources, Volume 158, Issue 1, 2006
- [11] W. Winkler, Ships: Fuel Cells, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Elsevier Science & Technology, 2009
- [12] V. P. McConnell, Now voyager? The increasing marine use of fuel cells, Fuel Cell Bulletin, Volume 210, Issue 10, 2010
- [13] Second batch of fuel cell subs under way, Fuel Cell Bulletin, Volume 2007, Issue 10, 2007
- [14] German Navy orders two more fuel cell subs, Fuel Cell Bulletin, Volume 2006, Issue 11, 2006
- [15] US Marine orders FCE power plant, Fuel Cell Bulletin, Volume 2009, Issue 4, 2009
- [16] Marine applications of fuel cell technology, Fuel Cell Bulletin, Volume 2003, Issue 1, 2003
- [17] T. V. Liebezeit, Missionsbezogener modellgestützter Entwurf mobiler automatischer Systeme am Beispiel eines autonomen Unterwasserfahrzeugs, Dissertation, 2005
- [18] M. Tunay Gencoglu, Z. Ural, Design of a PEM fuel cell system for residential application, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 34, Issue 12, 2009
- [19] First yacht with certified fuel cell propulsion, Fuel Cell Bulletin, Volume 2003, Issue 12, 2003
- [20] Zero CO₂ yacht sets off on first stage of Mediterranean mission, Fuel Cell Bulletin, Volume 2010, Issue 9, 2010
- [21] SFC's marine fuel cell demonstrated at show, Fuel Cell Bulletin, Volume 2005, Issue 2, 2005
- [22] Yacht with EFOY fuel cell comes second in Transat race, Fuel Cell Bulletin, Volume 2010, Issue 1, 2010

- [23] World's first fuel cell powered canal boat, Fuel Cell Bulletin, Volume 2010, Issue 1, 2010
- [24] Hydrogenics fuel cells to power UNIDO boat in Turkey, Volume 2010, Issue 3, 2010
- [25] First fuel cell passenger ship unveiled in Hamburg, Fuel Cell Bulletin, Volume 8, Issue 10, 2008
- [26] GL sees large market for fuel cells to replace marine auxiliary power, Fuel Cell Bulletin, Volume 2010, Issue 10, 2010
- [27] Hydrogen fuel cell APU for Icelandic whale-watching vessel, Fuel Cell Bulletin, Volume 2008, Issue 6, 2008
- [28] HotModule power for FellowSHIP project, Fuel Cell Bulletin, Volume 2008, Issue 1, 2008
- [29] Shipboard testing now under way for FellowSHIP project, Fuel Cell Bulletin, Volume 2009, Issue 11, 2009
- [30] Wärtsilä, Versa Power to integrate SOFCs in power, marine units, Fuel Cell Bulletin Volume 2011, Issue 7, 2011
- [31] Wärtsilä marine SOFC for Wallenius car-carrier, Fuel Cell Bulletin, Volume 2010, Issue 6, 2010
- [32] S. Alkaner, P. Zhou, A comparative study on life cycle analysis of molten carbon fuel cells and diesel engines for marine application, Journal of Power Sources, Volume 158, Issue 1, 2006
- [33] Zukunftsweisendes Leuchtturmprojekt gestartet, Schiff und Hafen, Nr. 8, 2009
- [34] Werften, Reeder und Bund starten großangelegtes Demonstrationsprojekt, Pressemitteilung Warnemünde, 2009
- [35] Q. Ming, T. Healey, L. Allen, P. Irving, Steam reforming of hydrocarbon fuels, Catalyst Today, Volume 77, Issue 1-2, 2002
- [36] J. J. Krummenacher, K. N. West, L. D. Schmidt, Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: decane, hexadecane, and diesel fuel, Journal of Catalysis, Volume 215, Issue 2, 2003
- [37] Z. Al-Hamamre, S. Voß, D. Trimis, Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer, Volume 34, Issue 2, 2009
- [38] L. F. Brown, A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 26, Issue 4, 2001
- [39] P. K. Cheekatamarla, A. M. Lane, Catalytic autothermal reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells I. Activity tests and sulfur poisoning, Journal of Power Sources, Volume 152, Issue 1-2, 2005
- [40] N. B. Klinghoffer, F. Barrai, M. J. Castaldi, Autothermal reforming of JP8 on a Pt/Rh catalyst: Catalyst durability studies and effects of sulfur, Journal of Power Sources, Volume 196, Issue 15, 2011
- [41] C. Palm, P. Cremer, R. Peters, D. Stolten, Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds, Journal of Power Sources, Volume 106, Issue 1-2, 2002
- [42] B. Lenz, T. Aicher, Catalytic autothermal reforming of Jet fuel, Journal of Power Sources, Volume 149, Issue 1-2, 2005

- [43] F. Joensen, J. R. Rostrup-Nielsen, Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells, *Journal of Power Sources*, Volume 105, Issue 2, 2002
- [44] A. Shamsi, J. P. Baltrus, J. J. Spivey, Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons, *Applied Catalysis*, Volume 293, Issue 1-2, 2005
- [45] B. Hagh, Stoichiometric analysis of autothermal fuel processing, Volume 130, Issue 1-2, 2004
- [46] M. Nilsson, X. Karatzas, B. Lindström, L. J. Pettersson, Assessing the adaptability to varying fuel supply of an autothermal reformer, *Chemical Engineering Journal*, Volume 142, Issue 3, 2008
- [47] B. J. Dreyer, I. C. Lee, J. J. Krummenacher, L. D. Schmidt, Autothermal steam reforming of higher hydrocarbons: n-decane, n-hexadecane, and JP-8, *Applied Catalysis*, Volume 307, Issue 2, 2006
- [48] J. P. Kopasz, D. Applegate, L. Miller, H. K. Liao, S. Ahmed, Unraveling the maze: Understanding of diesel reforming through the use of simplified fuel blends, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 30, Issue 2, 2005
- [49] I. Kang, J. Bae, G. Bae, Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell application, *Journal of Power Sources*, Volume 163, Issue 1, 2006
- [50] T. Aicher, B. Lenz, F. Gschnell, U. Gross, F. Federici, L. Caprile, L. Parodi, Fuel processors for fuel cell APU applications, *Journal of Power Sources*, Volume 154, Issue, 2, 2006
- [51] L. Hartmann, K. Lucka, H. Köhne, Mixture preparation by cool flames for diesel-reforming technologies, *Journal of Power Sources*, Volume 118, Issue 1-2, 2003
- [52] S. Roychoudhury, M. Lyubovsky, D. Walsh, D. Chu. E. Kallio, Design and development of a diesel and JP-8 logistic fuel processor, *Journal of Power Sources*, Volume 160, Issue 1, 2006
- [53] I. Kang, J. Bae, Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application, *Journal of Power Sources*, Volume 159, Issue 2, 2006
- [54] B. D. Gould, A. R. Tadd, J. W. Schwank, Nickel-catalyzed autothermal reforming of jet fuel surrogates: n-dodecane, tetralin, and their mixtures, *Journal of Power Sources*, Volume 164, Issue 1, 2007
- [55] X. Karatzas, M. Nilsson, J. Dawody, B. Lindström, L. J. Petterson, Characterization and optimization of an autothermal diesel and jet fuel reformer for 5 kW_e mobil fuel cell application, *Chemical Engineering Journal*, Volume 156, Issue 2, 2010
- [56] S. Yoon, I. Kang, J. Bae, Effects of ethylene on carbon formation in diesel autothermal reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 18, 2008
- [57] M. Krumpelt, T. Krause, J. D. Carter, J. Mawdsley, J.-M. Bae, S. Ahmed, C. Rossignol, Catalytic Autothermal Reforming, DOE Annual Progress Report, Fuel Cells for Transportation, 2001
- [58] I. Kang, H.-H. Carstensen, A. M. Dean, Impact of gas-phase reactions in the mixing region upstream of a diesel fuel autothermal reformer, *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 4, 2011

- [59] C. H. Bartholomew, Applied Catalysis, Volume 212, Issue 1-2, 2001
- [60] DIN EN 590, Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren, 2010
- [61] DIN EN 51603-1, Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 1: Heizöl EL, Mindestanforderungen, 2011
- [62] R. Peters, J. Meißner, Gasaufbereitung in Brennstoffzellen, Chemie Ingenieur Technik, Volume 76, No 10, 2004
- [63] C. Song, Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century, Catalysis Today, Volume 77, Issue 1-2, 2002
- [64] A. H.-V., B. H. Cooper, Sulfur removal methods. In: Handbook of fuel cells – fundamentals. Technology and application, Volume 3, 2003
- [65] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells, Fundamentals Technology and Application, Volume 3, 2005
- [66] I. I. Novochinskii, C. Song, X. Ma, X. Liu, L. Shore, J. Lampert, R. J. Farrauto, Low-Temperature H₂S Removal from Steam-Containing Gas Mixtures with ZnO for Fuel Cell Application. 1. ZnO Particles and Extrudates, Energy and Fuel, Volume 18, Issue 2, 2004
- [67] O. v. Rheinberg, Einflüsse auf die adsorptive Entschwefelung flüssiger Kohlenwasserstoffe für moderne Brennstoffzellensysteme, Dissertation, 2010
- [68] AD2000 Regelwerk, W0
- [69] L. Bergmann, C. Schäfer, Festkörper, de Gruyter, 2005
- [70] NASA, Safety Standard for Hydrogen and Hydrogen Systems, 2005
- [71] M. Krause, Stähle für Temperaturbeanspruchung, VDI-Z, Volume 123, Issue 11, 1981
- [72] M. Klell, S. Brandstätter, C. Jögl, M. Sartory, Bericht der HyCentA Research GmbH, Werkstoffe für Wasserstoffanwendungen, 2008
- [73] DIN EN 10027-2 Bezeichnungssystem für Stähle – Teil 2: Nummernsystem; Deutsche Fassung EN 10027-2:1992
- [74] DIN EN 10027-1 Bezeichnungssystem für Stähle – Teil 1: Kurzname; Deutsche Fassung EN 10027-1:2005
- [75] DIN EN 10028-7 Flacherzeugnis aus Druckbehälterstählen – Teil 7: Nichtrostende Stähle, Deutsche Fassung EN 10028-7:2007
- [76] VdTÜV Werkstoffblatt 434, X10NiCrAlTi 32-20 H, 12.2009
- [77] VdTÜV Werkstoffblatt 345, LC-Ni 99, 03.2011
- [78] VdTÜV Werkstoffblatt 263, NiCu 30 Fe, 06.2011
- [79] VdTÜV Werkstoffblatt 305, NiCr 15 Fe, 12.2009
- [80] VdTÜV Werkstoffblatt 519, NiCr 28 FeSiCe, 09.2002
- [81] VDI Wärmeatlas, Springer Verlag Berlin und Heidelberg GmbH & Co. K, 2006
- [82] M. V. Twigg, Catalyst Handbook, Second Edition, Manson Publishing Ltd, 1996
- [83] K. H. Weber, Inbetriebnahme verfahrenstechnischer Anlagen, Praxishandbuch mit Checklisten und Beispielen, 2. Auflage, Springer, 2002
- [84] S. Ahmad, R. Ahluwalia, S. H. D. Lee, S. Lottes, A gasoline fuel processor designed to study quick-start performance, Journal of Power Sources, Volume 154, Issue 1, 2006

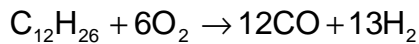
- [85] H. C. Yoon, J. L. Dorr, P. A. Erickson, Fuel-lean and fuel-rich start-up and shut-down processes in an autothermal reformer, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 33, Issue 12, 2008
- [86] B. Lindtröm, J. A. J. Karlsson, P. Ekdunge, L. De Verdier, B. Häggendal, J. Dawody, M. Nilsson, L. J. Pettersson, Diesel fuel reformer for automotive fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 8, 2009
- [87] H.-Y. Tang, P. Erickson, H. C. Yoon, C.-H. Liao, Comparison of steam and autothermal reforming of methanol using a packed-bed low-cost copper catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, Issue 18, 2009
- [88] D.-J. Liu, T. D. Kaun, H.-K. Liao, S. Ahmed, Characterization of kilowatt-scale autothermal reformer for production of hydrogen from heavy hydrocarbons, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 29, Issue 10, 2004
- [89] J. E. Edward, *Process Modeling Selection of Thermodynamic Methods*, P & I Design Ltd, 2008
- [90] ASPEN PLUS 2006, Handbuch
- [91] P. Stastny, Institute of Chemical Technology Prague, Persönliche Mitteilung, November 2008
- [92] *Fuel Cell Handbook*, Seventh Edition, EG&G Technical Services, Inc., 2004
- [93] J. G. Ziegler, N. B. Nichols, Optimum settings for automatic controllers, *Trans. ASME*, Volume 64, 1942
- [94] N. Unlu, Tübitak, Marmara Research Center, Persönliche Mitteilung, 2008
- [95] DIN 3535-6, Dichtungen für die Gasversorgung - Teil 6: Flachdichtungswerkstoffe auf Basis von Fasern, Graphit oder Polytetrafluorethylen (PTFE) für Gasarmaturen, Gasgeräte und Gasleitungen, 2011
- [96] A. Al-Zoubi, S. Ray, M. Katz, D. Trimis, Optimised flow distributor design for the ATR package, MC-WAP interner Projektbericht, 2008
- [97] T.-H. Shih, W. W. Liou, A. Shabbir, Z. Yang, and J. Zhu. A New $k-\epsilon$ Eddy-Viscosity Model for High Reynolds Number Turbulent Flows - Model Development and Validation, *Computers & Fluids*, Volume 24, Issue 3, 1995
- [98] R. K. Shah, A. L. London, *Laminar Flow forced Convection in Ducts*, New York: Academic Press, 1978
- [99] D. Wales, Johnson Matthey Technology Center, Reading, United Kingdom, Persönliche Mitteilung, 2009
- [100] S. Bensaid, Politecnico di Torino, Persönliche Mitteilung, 2012

Anhang

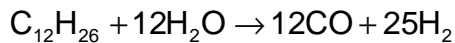
1. Modellierung der Autothermen Reformierung im Rahmen der Prozesssimulation

Für die Modellierung der autothermen Reformierung wurde bei der Prozesssimulation in Kapitel 4, ein Plug-Flow-Reaktor verwendet, dessen Kinetik auf einem empirischen Model basiert, welches am Institute of Chemical Technology Prague entwickelt [91] wurde. Die Grundlage dieses Models sind Experimente von Johnson Matthey, die im Rahmen des Projektes MC-WAP durchgeführt wurden. Bei diesen Untersuchungen wurde der gleiche Katalysator verwendet, der auch in der ATR-Einheit zum Einsatz kam. Für die Modellierung der Kinetik wurden die folgenden Reaktionen berücksichtigt:

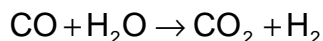
Partielle Oxidation von Dodekan



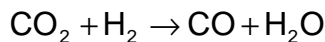
Dampfreformierung von Dodekan



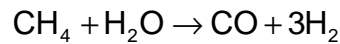
Wasser-Gas-Shift Reaktion



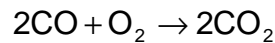
Reversible Wasser-Gas-Shift Reaktion



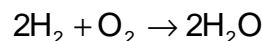
Dampfreformierung von Methan



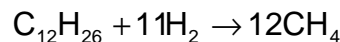
Oxidation von Kohlenmonoxid



Oxidation von Wasserstoff



Hydrocracking von Dodekan



Die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Reaktionen r_i wurden durch die Raten-gleichung Gl. 31 beschrieben, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{R,i}$ durch die Arrhenius-Gleichung Gl. 32 bestimmt wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei unabhängig vom Partialdruck der Produkte und linear abhängig vom Partialdruck p_i der an der Reaktion beteiligten Edukte.

$$r_i = k_{R,i} \cdot \prod p_i \quad \text{Gl. 31}$$

$$k_{R,i} = A_i(T_0) \cdot e^{-\frac{E_i}{R_m} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad \text{Gl. 32}$$

A_i bezeichnet den präexponentiellen Faktor, T_0 die Bezugstemperatur, R_m die allgemeine Gaskonstante und E_i die Aktivierungsenergie. Folgende Tabelle fasst alle präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien für die oben aufgeführten Reaktionen zusammen.

Tabelle 1: Präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien

Reaktion	präexponentieller Faktor in $\text{kmol}/(\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{Pa}^2)$	Aktivierungsenergie in kJ/kmol
$\text{C}_{12}\text{H}_{26} + 6\text{O}_2 \rightarrow 12\text{CO} + 13\text{H}_2$	3,02680E-05	2,20980E+05
$\text{C}_{12}\text{H}_{26} + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{CO} + 25\text{H}_2$	8,47728E-32	2,90553E+06
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	2,86579E-12	1,90779E+05
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	1,19296E-10	3,82733E+04
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	4,71976E-07	8,35363E+04
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	3,44715E+01	1,67746E+05
$\text{C}_{12}\text{H}_{26} + 11\text{H}_2 \rightarrow 12\text{CH}_4$	8,44613E-12	1,55636E+05
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1,52799E-12	2,28841E+05